

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Producción de anhídrido sulfuroso puro mediante oxidación
de pirita con óxido férrico en lecho de polvo fluidificado**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ángel Soler Ruiz

Madrid, 2015

"PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO PURO MEDIANTE OXIDACION
DE PIRITA CON OXIDO FERNICO EN LECHO DE POLVO FLUIDIFICADO"



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324475330

T1
547
SOL

616860238

33234020

MEMORIA QUE PARA ASPIRAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS :
SECCION DE QUIMICAS, PRESENTA ANGEL SOLER RUIZ

Valencia, Abril de 1.954

Angel Soler Ruiz

I. Resumen	1
II. Introducción	7
Hornos mecánicos de pisos	8
Hornos giratorios	9
"Flash-roasters"	10
Hornos de fluidificación	12
Obtención de anhídrido sulfuroso puro: Oxidación de pirita con Fe_2O_3 como ox- dante	16
Alcance de la presente investigación ..	18
III. Aparato	20
IV. Materiales y procedimiento	24
A. Materiales	24
1. Óxido férrico	24
2. Sulfuro ferroso	25
3. Pirita	25
4. Anhídrido sulfuroso	25
5. Nitrógeno	25
B. Procedimiento	26
Precauciones especiales	27
V. Resultados experimentales	29
A. Reacción entre FeS y Fe_2O_3 :.....	29
B. Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3	40
VI. Discusión de los resultados	49
Precisión de los datos	49
Parte I: Oxidación de FeS	50
A) Consideraciones generales	50
B) Efecto de las distintas variables ..	56
1) Efecto de la temperatura	56
2) Efecto del exceso de oxidante ...	58
3) Efecto de la naturaleza del oxi- dante	61

4) Efecto de la velocidad superficial del gas	63
5) Efecto de la presión	63
6) Efecto del tamaño de partículas	64
C) Deducción de una ecuación empírica de velocidad	64
Parte II : oxidación de piritas	79
A) Consideraciones generales	79
B) Efecto de las distintas variables .	79
1) Efecto de la temperatura	79
2) Efecto de la naturaleza de la pirita	85
C) Mecanismo de la reacción	85
Parte III: Evaluación técnica del proceso.	92
A) Consideraciones generales	92
B) Consideraciones energéticas	93
C) Métodos de operación	94
D) Cálculo de reactores para procesos continuos	97
1) Cálculo de reactores para la oxidación de piritas	97
a) Producción de SO ₂ puro	98
b) Paso de operación de cargas a continua	99
c) Reactor	102
d) Regenerador	105
e) Cálculo de reactores teniendo en cuenta la riqueza de las piritas	109
2) Cálculo de reactores para la oxidación de pirrotina	115
a) Paso de operación de cargas a continua	115
b) Cálculo de reactor y regenerador	117
3) Comparación de los resultados obtenidos	121

E) Consideraciones económicas	122
VII. Conclusiones	124
A. Reacción entre FeS y Fe_2O_3	124
B. Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3	125
VIII. Recomendaciones	127
IX. Apéndices	128
A. Detalles de aparato y procedimiento ...	128
1. Construcción del reactor.....	128
2. Toma de muestras	130
a) de sólidos	130
b) de gas	130
3. Dispositivos de medida	130
a) Pares termoelectrónicos	130
b) Manómetros	133
c) Diafragmas u orificios medidores	133
4. Condiciones de fluidificación	134
5. Métodos analíticos	137
B. Métodos de cálculo	139
1. Cálculo de las condiciones en el reactor	139
a) Cálculo de la temperatura	139
b) Cálculo de las presiones	139
c) Cálculo del gasto de entrada de SO_2	139
d) Cálculo de la velocidad superficial de SO_2	140
e) Cálculo de la relación inicial óxido/sulfuro	140
2. Cálculo del tamaño medio de las partículas	140
3. Cálculo de la fracción de FeS que resta en el reactor al cabo de un tiempo dado	141

4. Cálculo de la velocidad de reacción.	143
5. Cálculo de la relación U/W en cualquier momento	144
6. Integración de ecuaciones de velocidad	144
7. Cálculo de la energía aparente de activación	145
8. Cálculo del orden de reacción	147
C. Cálculo de reactores para procesos continuos	148
1. Cálculo de reactores para la oxidación de piritas	148
a) Cálculo de la fracción del azufre inicial de la pirita que sale sin oxidar del reactor en función del tiempo de residencia del sólido en el mismo	148
b) Cálculo de los reactores para la oxidación de piritas teniendo en cuenta la riqueza de las mismas.	150
2. Cálculo de reactores para la oxidación de FeS	152
Cálculo de la fracción de FeS que sale sin oxidar del reactor en función del tiempo de residencia del sólido en el mismo	152
D. Resumen de datos numéricos	157
1. Reacción entre FeS y Fe ₂ O ₃	157
a) Valores experimentales	157
b) Valores calculados	161
c) Orden de reacción y constante de velocidad	165
d) Comparación de los valores calculados con los experimentales ...	165
2. Reacción entre FeS ₂ y Fe ₂ O ₃	169
a) Valores experimentales	169
b) Valores calculados	172
c) Constante de velocidad	173

E) Consideraciones económicas	122
VII. Conclusiones	124
A. Reacción entre FeS y Fe_2O_3	124
B. Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3	125
VIII. Recomendaciones	127
IX. Apéndices	128
A. Detalles de aparato y procedimiento ...	128
1. Construcción del reactor.....	128
2. Toma de muestras	130
a) de sólidos	130
b) de gas	130
3. Dispositivos de medida	130
a) Pares termoelectrónicos	130
b) Manómetros	133
c) Diafragmas u orificios medidores	133
4. Condiciones de fluidificación	134
5. Métodos analíticos	137
B. Métodos de cálculo	139
1. Cálculo de las condiciones en el reactor	139
a) Cálculo de la temperatura	139
b) Cálculo de las presiones	139
c) Cálculo del gasto de entrada de SO_2	139
d) Cálculo de la velocidad superficial de SO_2	140
e) Cálculo de la relación inicial óxido/sulfuro	140
2. Cálculo del tamaño medio de las partículas	140
3. Cálculo de la fracción de FeS que resta en el reactor al cabo de un tiempo dado	141

4. Cálculo de la velocidad de reacción.	143
5. Cálculo de la relación U/W en cualquier momento	144
6. Integración de ecuaciones de velocidad	144
7. Cálculo de la energía aparente de activación	145
8. Cálculo del orden de reacción	147
C. Cálculo de reactores para procesos continuos	148
1. Cálculo de reactores para la oxidación de piritas	148
a) Cálculo de la fracción del azufre inicial de la pirita que sale sin oxidar del reactor en función del tiempo de residencia del sólido en el mismo	148
b) Cálculo de los reactores para la oxidación de piritas teniendo en cuenta la riqueza de las mismas.	150
2. Cálculo de reactores para la oxidación de FeS	152
Cálculo de la fracción de FeS que sale sin oxidar del reactor en función del tiempo de residencia del sólido en el mismo	152
D. Resumen de datos numéricos	157
1. Reacción entre FeS y Fe_2O_3	157
a) Valores experimentales	157
b) Valores calculados	161
c) Orden de reacción y constante de velocidad	165
d) Comparación de los valores calculados con los experimentales ...	165
2. Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3	169
a) Valores experimentales	169
b) Valores calculados	172
c) Constante de velocidad	173

E. Localización de los datos experimentales	174
F. Nomenclatura	175
G. Bibliografía	176

INDICE DE TABLAS

<u>Tabla n°</u>		<u>Pág. n°</u>
I	Resumen de las condiciones de operación de los ciclos: Reacción entre FeS y Fe_2O_3	39
II	Resumen de las condiciones de operación de los ciclos: Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3	48
III	Fracción del azufre de la pirita que sale del reactor sin oxidar frente al tiempo de residencia de la pirita en el mismo, para una temperatura de 800°C ..	102
IV	Características de los reactores para la conversión de piritas en SO_2 (considerando se utilizan materiales puros) .	105
V	Características de los regeneradores para la reoxidación de las cargas parcialmente reducidas en los reactores indicados en la tabla IV (considerando se utilizan minerales puros)	109
VI	Características de los reactores para la obtención de SO_2 puro a partir de piritas de Tarsis (de 84,7% de riqueza) .	111
VII	Características de los regeneradores correspondientes a los reactores indicados en la tabla VI, cuando se utiliza piritas de Tarsis de 84,7% de riqueza .	112
VIII	Características de los reactores para la obtención de SO_2 puro a partir de piritas de los Pirineos (de 56,2% de riqueza)	113
IX	Características de los regeneradores correspondientes a los reactores indicados en la tabla VIII cuando se utiliza pirita de los Pirineos (de 56,2% de riqueza)	114
X	Fracción del FeS inicial que sale sin oxidar del reactor frente al tiempo de residencia en el mismo, para una temperatura de 900°C en el reactor	117
XI	Características de los reactores para la obtención de SO_2 puro a partir de FeS de 82,5% de riqueza.....	119

XII	Características de los regeneradores correspondientes a los reactores indicados en la tabla XI cuando se utiliza FeS de 82,5% de riqueza	120
XIII	Equivalencia entre f.e.m. (milivolts) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para termopares Alumel-Chromel, soldadura fría a 0°C	132
XIV	Calibración orificio medidor de aire ...	134
XV	Calibración orificio medidor de nitrógeno (O_2)	134
XVI	Cálculo del tamaño medio de las partículas de Fe_2O_3 procedente de piritas	141
XVII	Datos de los análisis del ciclo A-1	142
XVIII	Cálculos necesarios para la determinación de la energía aparente de activación de la reacción entre FeS y Fe_2O_3	146
XIX	Cálculo de los valores de $e^{-\alpha\theta}$ para distintos tiempos de residencia de la pirita en el reactor, a 800°C	148
XX	Cálculo de los valores de $e^{-\alpha\theta}$ para distintos tiempos de residencia del FeS en el reactor, a 900°C	153
XXI	Valores experimentales del ciclo A-1 ...	157
XXII	" " " " A-2 ...	157
XXIII	" " " " A-3 ...	158
XXIV	" " " " A-4 ...	158
XXV	" " " " A-5 ...	159
XXVI	" " " " A-6 ...	159
XXVII	" " " " A-7 ...	160
XXVIII	" " " " A-8 ...	160
XXIX	" " " " A-9 ...	160
XXX	Valores calculados. del ciclo A-1	161
XXXI	" " " " A-2	161
XXXII	" " " " A-3	162
XXXIII	" " " " A-4	162
XXXIV	" " " " A-5	163
XXXV	" " " " A-7	163

XXXVI	Valores calculados del ciclo A-8	164
XXXVII	" " " " A-9	164
XXXVIII	Orden de reacción y constante de velocidad de la reacción entre FeS y Fe_2O_3	165
XXXIX	Comparación de los valores calculados del orden de reacción con los experimentales	165
XL	Comparación de los valores calculados de la constante de velocidad con los experimentales	166
XLI	Comparación de los valores calculados de w/w_0 con los experimentales	166
XLII	Valores experimentales del ciclo B-1.	169
XLIII	" " " " B-2	169
XLIV	" " " " B-3	170
XLV	" " " " B-4	170
XLVI	" " " " B-5	171
XLVII	" " " " B-6	171
XLVIII	" " " " B-7	171
XLIX	Valores calculados del ciclo B-1 ...	172
L	" " " " B-2 ...	172
LI	" " " " B-3 ...	173
LII	" " " " B-4 ...	173
LIII	Constante de velocidad de la reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3	173

<u>Fig. n°</u>		<u>Página</u>
1	Esquema de una instalación para la obtención de SO_2 puro mediante la técnica de polvo fluidificado	17
2	Esquema del aparato utilizado con recirculación de SO_2	21
3	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Ciclo A-1 .	30
4	" " " " " A-2 .	31
5	" " " " " A-3 .	32
6	" " " " " A-4 .	33
7	" " " " " A-5 .	34
8	" " " " " A-6 .	35
9	" " " " " A-7 .	36
10	" " " " " A-8 .	37
11	" " " " " A-9 .	38
12	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Ciclo B-1 .	41
13	" " " " " B-2 .	42
14	" " " " " B-3 .	43
15	" " " " " B-4 .	44
16	" " " " " B-5 .	45
17	" " " " " B-6 .	46
18	" " " " " B-7 .	47
19	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo A-1 ...	51
20	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo A-2 ...	52
21	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo A-3 ...	53
22	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo A-4 ...	54
23	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo A-5 ...	55
24	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente a $\%Fe$, temperatura variable	57

25	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente a W/W_0 , exceso estequiométrico inicial variable	59
26	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente a U/W , exceso estequiométrico inicial variable	60
27	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Efecto de la naturaleza del Fe_2O_3	62
28	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Log $(-dW/W_0)$ frente a log W/W_0	66
29	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Orden de reacción frente a la temperatura	67
30	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Log K frente a $1/T$	69
31	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . $(W_0/W)^{n-1}$ frente a θ . Ciclo A-1	70
32	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . $(W_0/W)^{n-1}$ frente a θ . Ciclo A-2	71
33	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . $(W_0/W)^{n-1}$ frente a θ . Ciclo A-3	72
34	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . $(W_0/W)^{n-1}$ frente a θ . Ciclo A-4	73
35	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . $(W_0/W)^{n-1}$ frente a θ . Ciclo A-5	74
36	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Valores calculados frente a los experimentales	76
37	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Log $(-dW/W_0)$ frente a log U/W , temperatura variable .	77
38	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Log $(-dW/W_0)$ frente a log U/W , exceso estequiométrico inicial variable	78
39	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo B-1	80
40	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo B-2	81
41	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo B-3	82
42	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente al tiempo, ciclo B-4	83
43	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Velocidad de reacción frente a f	84
44	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Efecto de la naturaleza de la pirita, temperatura de reacción = 900°C	86

45	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Efecto de la naturaleza de la pirita, temperatura de reacción = 800°C	87
46	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . $\text{Log}(-df/d\theta)$ frente a $\text{Log } f$	88
47	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . $\text{log } K$ frente a $1/T$	89
48	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Comparación del mecanismo de reacción	91
49	Porcentaje de conversión de FeS en SO_2 frente al tiempo de residencia del sólido en el reactor, a 900°C	95
50	Porcentaje de conversión de FeS_2 en SO_2 frente al tiempo de residencia del sólido en el reactor, a 800°C	96
51	Esquema del reactor	129
52	Calibración orificio medidor de aire .	135
53	Calibración orificio medidor de nitrógeno ($\text{O } \text{SO}_2$)	136
54	Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 . Cálculo gráfico de la integral $v = \int_0^1 f d(e^{-\alpha\theta})$ para distintos tiempos de residencia .	149
55	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Cálculo gráfico de la integral $u = \int_0^1 y d(e^{-\alpha\theta})$ para distintos tiempos de residencia	155
56	Reacción entre FeS y Fe_2O_3 . Cálculo gráfico de la integral $\bar{u} = \int_0^1 y d(e^{-\alpha\theta})$ para distintos tiempos de residencia	156

I.- RESUMEN

=====

Esta Memoria resume los resultados alcanzados al desarrollar la segunda parte de un amplio programa de investigación encaminado al estudio de la obtención de anhídrido sulfuroso puro mediante oxidación indirecta de sulfuros de hierro con óxido férrico en lecho de polvo fluidificado.

Hace aproximadamente unos 15 años, empezó a utilizarse un nuevo procedimiento para el "cracking" catalítico de petróleos, consistente en suspender el catalizador sólido pulverizado, a modo de masa turbulenta, en una corriente ascendente de gas. Esta nueva técnica de interacción entre gases y sólidos pronto empezó a ser estudiada con miras a su aplicación a reacciones de tales características. Las peculiaridades de esta técnica la hacían parecer muy atractiva para el estudio que proyectábamos.

Imagínense dos reactores. Llénese el primero con óxido férrico pulverizado, mantenido en estado de lecho fluido mediante anhídrido sulfuroso que continuamente recircula desde la parte superior a la parte inferior del reactor. Introdúzcase en este reactor continuamente pirita, por ejemplo. Acéptese que el polvo de Fe_2O_3 en el reactor oxidará a la pirita a SO_2 , reduciéndose él a su vez a óxidos inferiores de hierro. El SO_2 producido podrá ser separado continuamente del sistema; una cantidad constante de este gas, que continuamente recircula, mantiene la fluidificación. El óxido de hierro parcialmente reducido podrá conducirse continuamente al segundo reactor, con aire como medio fluidificante, que oxidará el hierro de nuevo a Fe_2O_3 , el cual, a su vez, podrá volver al primer reactor de modo ininterrumpido. Resultaría así un proceso continuo en el que el agente oxidante es

el aire, pero en el que tal aire actúa sobre las piritas, no directamente, sino a través de óxidos de hierro que actúan como transportadores de oxígeno, eliminando de este modo, el nitrógeno como contaminante del SO_2 producido. Como el proceso en su conjunto, consiste en la oxidación de la pirita a SO_2 , con la consiguiente liberación de calor, el desprendido en el segundo reactor será suficiente para mantener la temperatura del primero en el nivel conveniente a pesar de la reacción endotérmica que en él se desarrolla.

Hemos estudiado las principales características operativas y posibilidades de un proceso de esta naturaleza.

Se investigó el proceso de oxidación del FeS con Fe_2O_3 en lecho fluidificado con SO_2 , con miras a aclarar la influencia de las distintas variables y obtener datos cinéticos que pudieran servir de base al cálculo de las dimensiones de los reactores donde desarrollar industrialmente tal proceso.

La oxidación se ha desarrollado en un reactor de lecho fluidificado, equipado para la recirculación de gas. Se utilizaron diversas clases de Fe_2O_3 , pero sobre todo el procedente de las mismas piritas (Tarsis - Huelva) que habrían de ser oxidadas en el proceso industrial, ya que éste habría de ser, en definitiva, el agente oxidante. El FeS utilizado (82,5% de riqueza) fue adquirido en el comercio.

La carga de óxido férrico (2.000 grs.) se calentó hasta la temperatura deseada y se mantuvo en condición fluidificada mediante SO_2 que se recirculaba constantemente mediante un compresor. Se alimentó una cantidad pesada de sulfuro ferroso, y a medida que la reacción transcurría, el SO_2 producido salía del sistema por una válvula de mercurio, la cual permitía mantener la presión del sistema constante, y ya en el exterior era arrastra-

do por una corriente de nitrógeno puro, para ser absorbido en una solución de carbonato sódico contenida en el oportuno tran de absorción.

Los valores de las variables oscilaron entre los siguientes límites:

Presión absoluta	= 1,1 Atm.
Temperatura	= 750-900°C
Tamaño de las partículas	= 0,0154 cm.
Velocidad superficial del gas	= 0,13 m/seg.
Relación óxido/sulfuro	= 10-20

Los resultados obtenidos muestran que se consigue una oxidación prácticamente completa del sulfuro ferroso a SO_2 en un periodo de tiempo relativamente corto (25-50 minutos a temperaturas de 900-800°C, respectivamente). La velocidad de reacción, que aumenta rápidamente con la temperatura, puede expresarse con bastante aproximación por la siguiente ecuación empírica

$$\frac{-dw}{w_0 dt} = 1,07 \cdot 10^6 \cdot e^{-36.400/RT} \left(\frac{w}{w_0} \right)^{0,00413T - 3,04}$$

Utilizando una relación óxido/sulfuro superior a 2-2,5 veces la estequiométrica, la influencia de la concentración de Fe_2O_3 es despreciable. No se ha podido apreciar influencia sobre la velocidad de reacción de las distintas clases de Fe_2O_3 ensayadas. Hacia el final del proceso se observa una disminución de la velocidad de reacción que puede atribuirse a la acción de bloqueo del Fe_3O_4 formado alrededor de las partículas de FeS .

Los cálculos efectuados para encontrar las dimensiones de los reactores donde efectuar la oxidación de pirrotina (FeS) a SO_2 demuestran que un proceso continuo no resulta satisfacto-

rio debido a los largos tiempos de residencia que se requieren para alcanzar una conversión elevada y por consiguiente las dimensiones excesivas que habrían de tener los citados reactores.

Se investigó a continuación el proceso de oxidación de pirita con Fe_2O_3 en lecho fluidificado con SO_2 . Se utilizó el mismo aparato y se operó de modo análogo al del estudio de la oxidación del FeS .

Las piritas utilizadas en las experiencias eran de dos procedencias, una de Tarsis (Huelva) con 84,7% de riqueza y la otra de los Pirineos con una riqueza del 56,2%. Se utilizó como agente oxidante el Fe_2O_3 que resultó de oxidar al máximo las aludidas piritas.

Los valores de las variables oscilaron entre los siguientes límites:

Presión absoluta	= 1,1 Atm.
Temperatura	= 750-900°C
Tamaño de las partículas	= 0,0154 cm.
Velocidad superficial del gas	= 0,12 m/seg.
Relación óxido/pirita	= 83

De los datos recogidos se deduce que la reacción de oxidación de la pirita con óxido férrico transcurre con gran rapidez. A 900°C puede decirse que se completa en 5 minutos. Esta velocidad, muy superior a la de oxidación del FeS , demuestra que el FeS que resulta al perder la pirita su primer átomo de azufre es un FeS en estado especial de activación, oxidable con una velocidad muy superior a la correspondiente al FeS de la pirrotina.

El proceso transcurre siempre en dos etapas, durante la primera la velocidad de reacción permanece constante, durante la

segunda la velocidad decrece progresivamente. La duración del primer periodo crece al disminuir la temperatura extendiéndose hasta que el contenido en azufre residual es del 50% como máximo.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción a niveles elevados, aunque apreciable, es mucho menos marcado que en el caso del FeS, debido a la considerable velocidad de reacción que se alcanza ya a temperaturas medias (800°C). El efecto de la temperatura se difumina al agotarse progresivamente el azufre del lecho.

Para el periodo de velocidad de reacción decreciente, representable por una ecuación del tipo $dw/w_0 d\theta = K (w/w_0)^n$ se calculó una energía de activación aparente de sólo 3.500 Kcal. por mol-Kg.

No se apreció influencia alguna de la naturaleza de la pirita sobre la velocidad de reacción.

La obtención de anhídrido sulfuroso puro mediante oxidación de la pirita con óxido férrico en lecho de polvo fluidificado ^{podría ser} es viable desde un punto de vista comercial, sobre todo para piritas ricas, pero también para piritas más pobres, aunque en este último caso la mayor proporción de ganga exigirá un aumento notable de las dimensiones de los reactores. Para unas y otras se han calculado las dimensiones de los reactores para llevar a cabo su oxidación a SO₂ con un rendimiento superior al 95%, así como la de los regeneradores donde efectuar la reoxidación de los óxidos de hierro reducidos.

Finalmente creemos recomendable además de que se estudie con mayor detenimiento la influencia de variables tales como rela

ción inicial óxido/pirita, velocidad superficial del gas, presión de SO_2 y tamaño de las partículas sobre la velocidad de oxidación de las piritas con Fe_2O_3 , el que se estudie este proceso continuo de obtención de anhídrido sulfuroso puro en escala semiindustrial.

II.- INTRODUCCION

El azufre se encuentra en casi todas las regiones volcánicas, siendo importantes, desde un punto de vista comercial, los depósitos de Sicilia y Japón. Pero tienen considerablemente más importancia los depósitos de azufre que se encuentran en el subsuelo de regiones como Lousiana y Texas (Estados Unidos) procedentes probablemente de la reducción de sulfato cálcico con materiales carbonáceos por acción del calor. Muchos metales pesados se presentan en la naturaleza en forma de sulfuros de los que el de hierro, FeS_2 o piritas, es el más importante como fuente de anhídrido sulfuroso. Los sulfuros se encuentran mucho más ampliamente distribuidos y su importancia como materia prima adquiere cada día más relieve a medida que se van agotando los depósitos de azufre. En la actualidad, los Estados Unidos preparan casi un 70% del SO_2 que necesitan a partir del azufre, pero estudios recientes (1) indican que las reservas de azufre americano no pueden durar más de 25 años. Esta escasez progresiva motivó que el precio del azufre haya aumentado en el curso de los últimos 6 años en un 50% (2). Por otra parte, en los países europeos, debido a su escasez en azufre bruto, hace ya tiempo que las piritas y otros sulfuros constituyen su materia prima fundamental para la obtención de SO_2 .

La situación esbozada motiva, que hoy día, se considere el azufre como materia demasiado noble para su dedicación a la producción de SO_2 ; desde hace algún tiempo, la investigación se ha ido orientando hacia la utilización de los sulfuros metálicos para tal fin. Según indicamos más arriba, la piritas, por su abundancia, se presenta como la fuente más importante de azufre.

Los métodos de testación de piritas han experimentado su-

cesivas modificaciones a fin de reducir, en lo posible, el contenido en azufre de las cenizas resultantes, alcanzar un gas con la máxima concentración de SO_2 y todo ello con la máxima economía.

Actualmente se conocen cuatro tipos de dispositivos para la tostación de las piritas: hornos mecánicos de pisos, hornos de tostación giratorios, "flash-roasters" y hornos de fluidificación.

Los hornos mecánicos de pisos se introdujeron en la industria hace más de 70 años, los giratorios hace 25 años, los "flash-roasters" desde hace unos 20 y los hornos de fluidificación son los más recientes y constituyen una innovación, sobre todo en lo concerniente a su empleo para obtener SO_2 destinado a la fabricación de ácido sulfúrico.

Hornos mecánicos de pisos.-

Actualmente son los más difundidos, siendo numerosas las Sociedades que dedican a su construcción (Nichols-Herrscheff, Iurgi, Moritz, Nouvelle Induschimie, Montecatini, etc.). Se da preferencia hoy a los tipos de gran capacidad que pueden tratar de 30-40 Tm. por día de piritas del 50% en azufre, frente a 5-10 Tm. por día, que trataban los más antiguos. El aumento de la capacidad de tostación de los hornos se impone por la conveniencia de no aumentar el número de los mismos. Esto ha sido posible gracias a algunos perfeccionamientos de detalle, que han permitido salvar las principales dificultades que imposibilitaban el uso de hornos de grandes dimensiones. Estos perfeccionamientos se refieren al aumento de la cantidad de piritas que se pueden quemar por unidad de superficie (150 Kg./m^2 y día frente a $90-100 \text{ Kg./m}^2$ y día antes), a la sustitución de los brazos de remover de fundición más pesados por otros de acero o níquel-cromo, menos pesados y más resistentes, y al material de que se construyen los diversos pisos de tostación.

Mediante estas renovaciones se puede acrecentar la capacidad y facilitar la marcha de este tipo de hornos que puede decirse que han alcanzado el límite de su evolución técnica.

El material a tratar se introduce en el horno en trozos relativamente grandes y la tostación es deficiente, quedando en las cenizas de 2-2,5% de azufre residual.

Hornos giratorios.--

La aplicación de este tipo de hornos a la tostación de piritas ha sido llevada a cabo por la casa Lurgi, con gran éxito, sobre todo en las instalaciones de gran capacidad. Los tipos más corrientes tienen una capacidad de tostación de 60-80 Tm/día de piritas de una riqueza del 45-50% de azufre.

En este tipo de horno, las piritas en combustión son continuamente levantadas para volver a caer de nuevo en el interior del cilindro arrastradas por el gas. Se puede ver aquí un primer anuncio de los hornos de fluidificación, de modo que el horno giratorio puede considerarse como un tipo intermedio entre los hornos de pisos, donde la tostación se verifica principalmente sobre el suelo de los mismos y los hornos de piritas pulverizadas, donde la tostación tiene lugar exclusivamente durante la caída de las partículas en el interior de la cámara de combustión; resulta lógicamente, - que todas las características relacionadas con ese contacto más o menos íntimo entre las piritas en combustión y los gases, adquieran en el horno giratorio valores intermedios entre los que habitualmente se obtienen en los hornos de pisos y los obtenidos en los "flash-reasters", como se puede apreciar en la siguiente tabla:

<u>Tipos de hornos.</u>	<u>De pises.</u>	<u>Giratorios.</u>	<u>Flash-roasters</u>
% de SO ₂ en el gas a la salida del horno	6-8	8-10	12-14
% cenizas arrastradas por el gas	2-3	12-15	20-25
Temperatura máxima en el horno en °C	750-800	850-900	1000-1200

En este tipo de horno, se construyen también de acero o níquel-cromo los dientes encorvados del interior del mismo, sobre todo los correspondientes a su primera parte, donde destila y arde el primer átomo de azufre de las piritas, produciendo una llama larga violácea característica y donde los dientes sufren mayor desgaste. Otros perfeccionamientos han permitido lograr períodos de funcionamiento practicamente continuo de 3-4 años; después de este tiempo es necesario parar el horno y proceder a la reparación de las partes desgastadas; el período de inactividad viene a durar de 3-4 meses.

Una de las ventajas de los hornos giratorios es la de aprovecharse la gran superficie exterior del horno para disipación de calor; el espesor del refractario se elige convenientemente para poder regular la temperatura del producto a quemar y evitar su clinquerización. Naturalmente esta característica del horno resulta perjudicial desde otro punto de vista, ya que es importante la recuperación máxima de calor (para la producción de vapor, etc.) y tal recuperación resulta difícil en este tipo de horno.

El tamaño de grano de las piritas utilizadas como alimento en un horno giratorio no debe ser superior a 5 mm., para asegurar una desulfuración conveniente.

"Flash-roasters".-

El más extendido de los hornos de este tipo es el de Ni-

chols-Freeman (3) muy utilizado actualmente, debido quizá a la excelente recuperación de calor (producción de vapor: 3 Kg. por Kg. de azufre contenido en las piritas). Presenta además la ventaja de la facilidad y rapidez de la puesta en marcha así como de la parada, - sin olvidar que se produce un gas con 14% de SO_2 . Es fundamental - regular en este tipo de horno la temperatura de la cámara de reacción, con el fin de evitar la clinquerización de las cenizas y su - incrustación en las paredes. La temperatura se regula haciendo circular SO_2 por la cámara de combustión, mediante un ventilador adecuadamente instalado.

Varbato, últimamente, construye un horno de pulverización, en el que en vez de reducir la temperatura en la cámara de combustión, la aumenta a temperaturas máximas que sobrepasan los 1.200°C , mediante precalentamiento del aire de combustión a unos 300°C . De esta forma se obtienen ventajas notables, como son la supresión de la recirculación del SO_2 , una mejor recuperación térmica y la clinquerización de las cenizas y por consiguiente una mayor facilidad para la manipulación de estas últimas, un arrastre más reducido de polvo por el gas que sale del horno y una mayor cantidad de piritas quemadas por unidad de volumen de la cámara de combustión en la unidad - de tiempo.

El peligro de una desulfuración insuficiente, debido a la - reducción de la superficie de contacto entre el gas y las piritas, que podrían clinquerizarse por fusión en masas de un cierto espesor, no parece producirse, pues las cenizas forman esferas minúsculas, - huecas y porosas con paredes extremadamente delgadas.

La alimentación de estos hornos debe hacerse con piritas - que tengan un residuo prácticamente nulo en el tamiz de 100 mallas. En el caso de que esta última condición no se cumpla, la molienda -

y el secado de las piritas, que es necesario entonces realizar, reducen considerablemente las ventajas que presenta este tipo de horno.

Hornos de fluidificación.-

La American Dorr Company (4), (5), introdujo por vez primera este tipo de horno en una instalación industrial canadiense hace unos 8 años, para la desulfuración de piritas auríferas, aunque sin utilizar el gas sulfuroso resultante. En otro trabajo (6) se hace hincapié sobre los factores que afectan a la recuperación del oro y utilización del azufre.

Un horno basado sobre un principio análogo funciona regularmente desde hace algún tiempo en la B.A.S.F., en una instalación de ácido sulfúrico en Ludwigshafen (7). En ella se efectúa la tostación en un lecho fluidificado situado sobre una parrilla, con eliminación indirecta de calor (sistema cerrado). El azufre contenido en el alimento puede ser tan bajo como un 12% y el tamaño de partículas sobre 6 mm. y mayores. El horno puede tratar 20 Tn/m^2 y día de piritas con un 48% de azufre. El gas de combustión resultante contiene un 14-15% de SO_2 con un bajo contenido en O_2 y SO_3 . Las cenizas contienen de 0,5 á 1,5% de azufre.

Según Howard M. Cyr, Siller y Steel (8), la tostación de la pirita con aire en lecho fluidificado se hace usando de 1-3 veces el valor teórico de aire necesario e introduciéndolo en tres puntos diferentes de la cámara.

S. Yagi y K. Takagi realizaron una serie de trabajos sobre este particular (9), (10), dando cuenta de pruebas de tostación de pirita y pirrotina, así como su paso a la escala industrial (11). Sugieren que se pueden quemar de 23-1.015 $\text{Kg.}/(\text{m}^2)$ (hr) de piritas, estando dificultada la estabilidad de la operación por el exceso

de calor liberado.

S. Yagi y D. Kunii (12) hacen consideraciones teóricas sobre la tostación en lecho fluidificado de sulfuros concentrados, - discutiendo el mecanismo de la misma. T. Yasaki y K. Nakajima (13) estudian la utilización de piritas de baja concentración en azufre, beneficiándola mediante esta nueva técnica. Tratan piritas de 32% de azufre, que desulfuran completamente, quemándola en corriente de aire en un horno eléctrico a 800°C durante 35 minutos, obteniéndose una desulfuración mucho más rápida, si las piritas se pulverizaban en partículas más finas y al propio tiempo el aire se enriquecía - con un 50-70% de O_2 .

En general un horno de este tipo consta de una cámara de combustión cilíndrica, con paredes de refractario y envoltura de - acero y en cuyo fondo hay una parrilla a través de la cual se hace pasar una corriente de aire, que mantiene en suspensión por fluidificación un lecho de unos 50 cm. de espesor de piritas en combustión.

Los productos a reaccionar se introducen en el horno al nivel superior del lecho fluidificado y salen después de la combustión por un agujero practicado en la pared lateral del horno; otra porción sale arrastrada por el gas, que puede o no atravesar una caldera de recuperación de calor, que es considerable, y pasan sucesivamente a través de ciclones o electrofiltros depositadores.

En este tipo de horno se consigue un contacto muy íntimo entre el sólido y el aire de combustión y, como consecuencia, una uniformidad perfecta de la temperatura en todo el lecho. También se consigue homogeneidad en la composición granulométrica, fácil control de la temperatura, operación suave, etc. Para moderar la temperatura en el lecho se usan dispositivos apropiados; entre -

ellos, la casa Dorr utiliza a veces un magma obtenido con un 20% de agua y piritas pulverizadas que se introduce mediante una bomba en el interior del horno.

Estos hornos pueden testar piritas en partículas considerablemente más gruesas que las utilizadas en los hornos de pulverización (flash-roasters) (Hasta 1,5 mm. en el horno Dorr; hasta 6 mm. en el de la Badische, frente a un máximo de 0,16 mm. en los "flash-roasters").

La capacidad de estos hornos es muy elevada, llegando el horno de la B.A.S.F. en Ludwigshafen a testar de 20-25 Tn/m² y día. El gas sulfureo que sale del horno tiene un 12-14% de SO₂, concentración que todavía es superada en el horno Dorr, usando un aire enriquecido con oxígeno, hasta un 16%. Este gas sale impurificado con algo de O₂, SO₃ y N₂. Permiten estos hornos una obtención de vapor de 2,3 á 2,5 Kg. de vapor por Kg. de azufre contenido en las piritas.

Con estos tipos de hornos se puede considerar que la producción de SO₂ procedente de piritas no presenta mayores dificultades que la obtenida a partir de azufre.

En todos los procedimientos de testación de piritas descritos se obtiene un gas con una concentración que oscila entre 10 y 16% de SO₂, siempre impurificado por algo de O₂, SO₃, S (si se quema este elemento) y en gran proporción por N₂. Cuando el SO₂ se obtiene con miras a la fabricación de ácido sulfúrico, las impurezas señaladas no suponen dificultad alguna, pero sí que lo constituyen cuando se pretende la fabricación de SO₂ puro diluido solamente por N₂, como se requiere en ciertas industrias (v.gr. obtención de lejías bisulfíticas para las fábricas de papel) y en tónces es necesaria su eliminación.

H.S.Land (14) elimina el O_2 que acompaña al SO_2 con SH_2 (1,7%) y a $600^\circ C$. De un gas con 18,5 % de SO_2 y 2,5% de O_2 , obtuvo un SO_2 purificado que contenía 0,5% de O_2 . Pero nada dice respecto a la eliminación de las demás impurezas.

La Standard Oil Development Company (15) presenta un procedimiento de purificación del SO_2 obtenido en un horno corriente de piritas, azufre o material sulfureoso. Elimina el O_2 , SO_3 y S, pero no consigue eliminar el N_2 , que sale en su totalidad como gas anexo al SO_2 . El gas que abandona el horno como producto de la reacción, pasa a través de un lecho formado por Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , que actúa como una mezcla reguladora. Esta compensa las discrepancias con el valor teórico, de la relación entre el aire introducido en el horno de combustión y el azufre o material sulfurado. La mezcla citada contiene 50% de cada óxido; el Fe_2O_3 oxida la impureza azufre formando SO_2 y el Fe_3O_4 se usa para la eliminación del O_2 y reducción del SO_3 . Se controla esta mezcla de forma que en los casos extremos no contenga más del 90% de Fe_2O_3 y menos del 10% de Fe_3O_4 o viceversa. Según el grado de oxidación del material en la zona de purificación, se regula la cantidad de aire u oxígeno que se suministra al horno de producción de SO_2 . Una oxidación excesiva de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 es indicio de un exceso de O_2 y SO_3 , reduciéndose entonces el suministro de aire al horno. Si el Fe_2O_3 se reduce excesivamente a Fe_3O_4 es señal de un exceso de azufre, consecuencia de una combustión incompleta, aumentándose entonces el suministro de aire al horno.

El material usado en la zona de purificación puede ser óxidos puros o minerales ricos en los óxidos de hierro correspondientes, de tamaño inferior a unas 150 mieras. El SO_2 caliente que contiene las impurezas, se introduce por el fondo de la zona de purificación con velocidad regulada, de modo que se mantenga

el lecho en estado fluido. La temperatura se mantiene preferentemente entre 850 y 900°C.

Como mezclas reguladoras, aparte del Fe_2O_3 - Fe_3O_4 , pueden utilizarse otros sistemas, como sea el óxido de cobre-cobre, MnO y sus productos de oxidación, etc. También se pueden utilizar mezclas de varios de estos sistemas.

Se obtiene así al final un gas sulfuroso cuya única impureza es el N_2 que la acompaña. La eliminación de esta gas inerte con miras a la obtención de SO_2 100% por el procedimiento clásico, encarecerá el producto final.

Obtención de anhídrido sulfuroso puro: Oxidación de pirritas con Fe_2O_3 como oxidante.-

Este ha sido el procedimiento ^{estudiado} ~~propuesto~~ por nosotros para la obtención de SO_2 puro. La eliminación del aire como agente oxidante, utilizando en su lugar un óxido, Fe_2O_3 , como transportador de oxígeno.

Imaginemos una instalación de polvo fluidificado de dos reactores, fig. 1, semejante a la utilizada en el cracking catalítico de petróleos (16). Llenemos estas dos unidades con óxido férrico pulverizado, es decir, con hematites roja. Introdúzcase en el primer reactor, pirritas, por ejemplo, como materia prima, utilizando SO_2 como gas fluidificante que se recircula de la parte superior a la inferior del reactor. Acéptese que el polvo de Fe_2O_3 en el reactor oxidará las pirritas a SO_2 , reduciéndose él, a su vez, a óxidos inferiores de hierro. El SO_2 producido por esta reacción podrá separarse, como producto, del gas que sale por la parte superior del reactor; el resto de dicho gas se conduce hacia la parte inferior de aquel a fin de mantener la fluidificación. El óxido de hierro del primer reactor podrá conducirse continuamente

ESQUEMA DE UNA INSTALACION PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO PURO MEDIANTE LA TECNICA DE POLVO FLUIDIFICADO

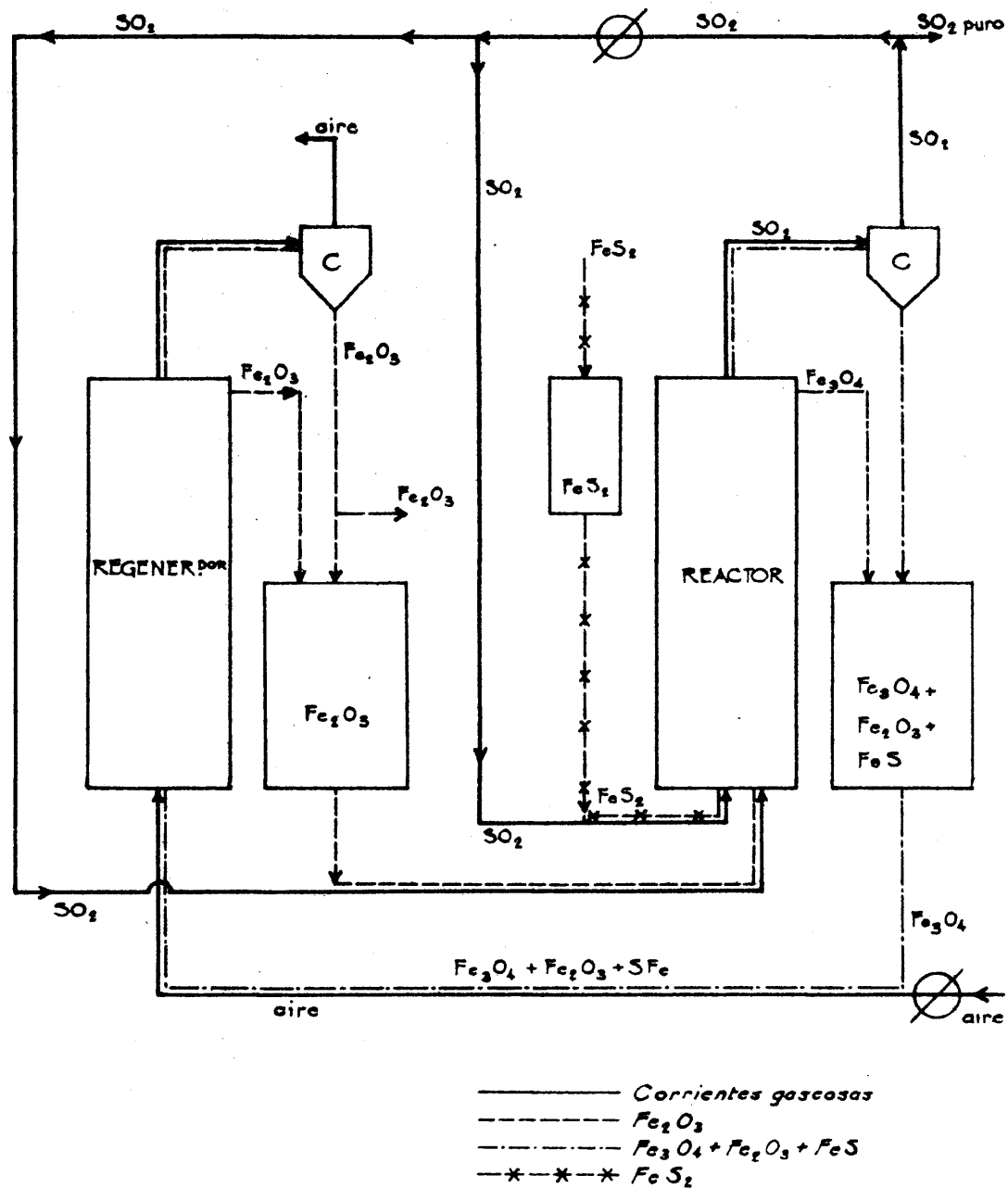


Fig. 1

a la segunda cámara de fluidificación, con aire como medio fluidificante, que oxidará el hierro de nuevo a Fe_2O_3 , el cual, a su vez podrá volver al primer reactor de modo continuo. Resultaría así un proceso continuo en el que el agente oxidante es el aire, pero en el que tal aire actuaría sobre las piritas, no directamente, - sino a través de óxidos de hierro que actuarían como transportadores de oxígeno, eliminando de este modo el nitrógeno como contaminante del SO_2 producido. Puesto que el proceso de regeneración - de la segunda cámara es muy exotérmico, el calor generado en ella podrá ser transferido a la primera cámara con el óxido caliente - regenerado. Como el proceso total consiste en la oxidación de la pirita a anhídrido sulfuroso con la consiguiente liberación de calor, el desprendido en el segundo reactor será suficiente para - mantener la temperatura en el primer reactor en el nivel conveniente. Se advertirá la importancia de conocer las características - operativas y posibilidades de tal proceso.

Alcance de la presente investigación.-

Estudiadas previamente (17), (18), en el mismo laboratorio donde se desarrolló la presente investigación, las reacciones entre el azufre, el sulfuro de hierro y las piritas con el óxido férrico, con el fin de adquirir un conocimiento lo más completo posible del mecanismo de las citadas reacciones, resultaba ineludible la investigación del desarrollo de las mismas en condiciones análogas a como habrían de desarrollarse en un proceso industrial de obtención de anhídrido sulfuroso puro a partir de piritas.

Podría alcanzarse así una información adecuada sobre la influencia de las distintas variables que juegan en el proceso, que permitiría la selección de los valores más adecuados de las mismas para el desarrollo práctico de aquél. También se obtendrían los in

dispensables datos cinéticos que, traducidos en forma gráfica o a ser posible en ecuaciones empíricas de velocidad, nos proporcionarían la base para el cálculo de los reactores donde efectuar las distintas etapas del proceso total.

Se utilizaría, como en los trabajos previos sobre este tema a que antes aludimos, la técnica de polvo fluidificado. Se montaría una instalación de fluidificación provista de un dispositivo de recirculación del gas sulfuroso resultante de la reacción, que de esta forma sólo abandonaría el sistema cuando su presión excediese a la inicial prefijada y mantenida constante durante cada experiencia mediante un sistema de válvula de mercurio.

Se estudiaría primero el proceso de oxidación del sulfuro de hierro mediante el óxido férrico y posteriormente la reacción de piritas con el mismo oxidante. El óxido férrico utilizado sería precisamente el que resultaría de la oxidación de las mismas piritas. De esta forma los datos que se alcanzaran serían verdaderamente representativos y servirían de base para un posible cálculo definitivo de un sistema en escala industrial.

III.-APARATO

El aparato utilizado, fig. 2., consiste en un reactor vertical de acero inoxidable (tipo 316: Ni-Cr-Mo) de 5,1 cm. de diámetro interno y 1,25 m de altura. En la parte inferior lleva soldado el reactor un cono invertido, para conseguir una distribución regular de velocidades del gas en el interior del reactor. El gas entra por la parte inferior, a la altura del vértice del cono. En su parte superior se soldó una sección tronco-cónica de mayor diámetro, para disminuir el arrastre de fines.

A su alrededor lleva el reactor dos arrollamientos helicoidales independientes, de una resistencia eléctrica en forma de cinta de "Chromel-A" (níquel-cromo, de 0,696 ohms/m), con una longitud total de unos 24 metros. Para evitar el contacto de la resistencia con la pared del reactor, se recubrió aquella de abalorios de esteatita, que sirven de material aislante permitiendo al mismo tiempo una buena transmisión de calor. El reactor así preparado se situó en el centro de una cubierta metálica, llenando el espacio entre ambas de material refractario con el fin de conseguir un buen aislamiento térmico y evitar las pérdidas de calor.

Cada arrollamiento de resistencia va conectado a un autotransformador "Variac" tipo V-20 HM, que nos permitirá controlar el suministro energético y mantener una temperatura uniforme en todo reactor. Para medir la temperatura hay dispuestas tres pares termoelectrónicos "alumel-chromel" en las zonas inferior, media y superior del reactor. Se protegen de la corrosión mediante fundas de acero inoxidable. La lectura de las f.e.m. de los pares se ha-

ESQUEMA DEL APARATO UTILIZADO
CON RECIRCULACION DE SO_2

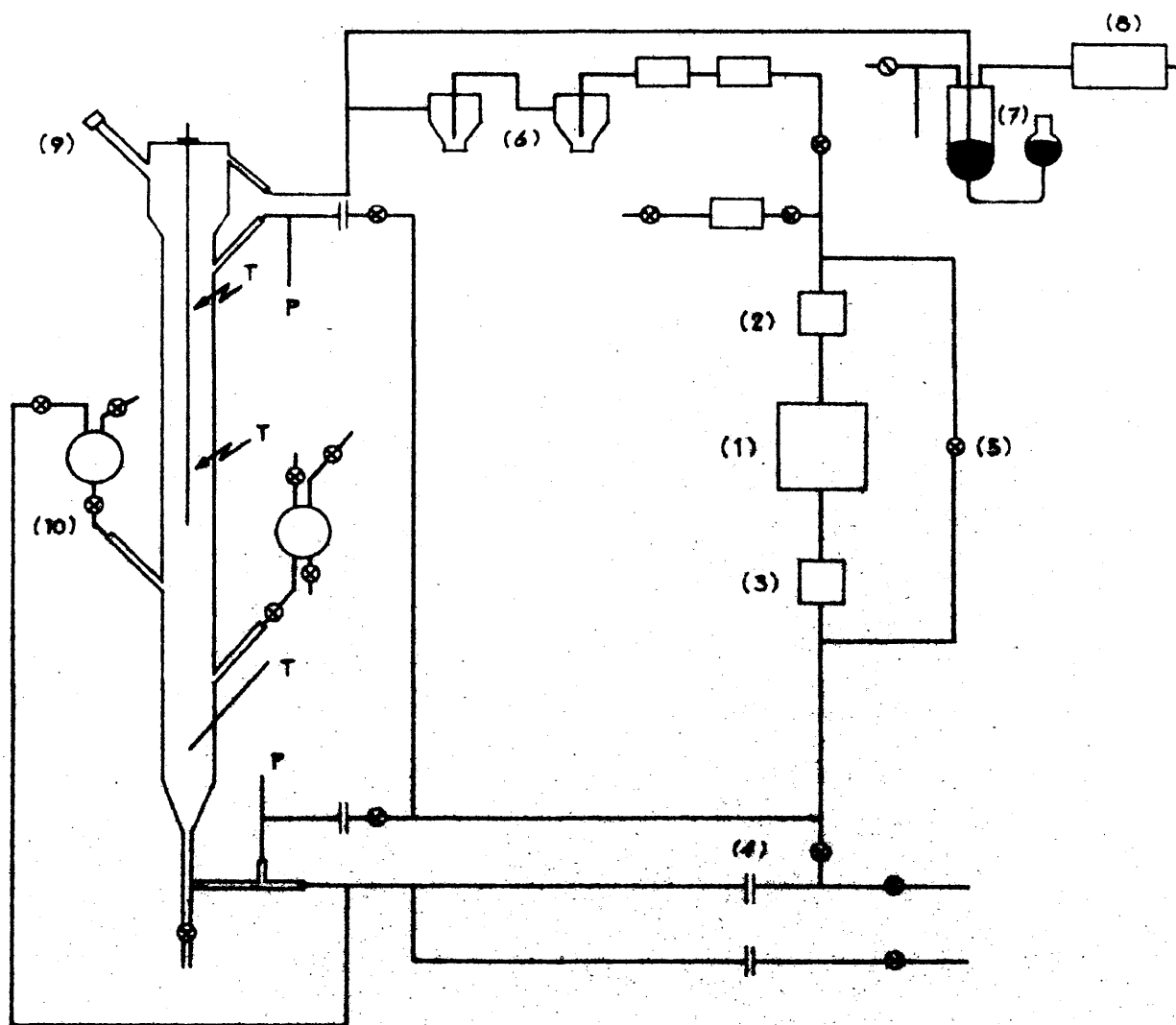


Fig. 2

ce mediante un potenciómetro de resistencia "Rubicón", que permite apreciar valores de f.e.m. equivalentes a 2°C.

En este sistema se recircula gas sulfuroso mediante un - compresor (1). Antes y después del compresor se disponen dos frascos (2) y (3), que actúan como amortiguadores. El gas pasa después del compresor por un orificio medidor (4), controlando de esta forma el gasto y, por lo tanto, la velocidad gaseosa en el reactor. Para verificar este control, el compresor lleva un "by-pass" (5), que se regula mediante una válvula de aguja. Entra el gas después en el reactor por su parte inferior, saliendo por la superior y dividiéndose a continuación en dos partes, una que atraviesa en serie dos ciclones (6) para que se depositen los fines, siendo recogido por el compresor y recirculado, y la otra parte sale por una válvula de mercurio (7), arrastrándose a continuación por una corriente de nitrógeno, que la conduce a un tren de absorción (8) de anhídrido sulfuroso. El sistema de absorción consta de dos frascos en serie (que pueden ser reemplazados por otros dos mediante un juego de llaves), conteniendo una disolución de carbonato sódico. La válvula de mercurio tiene la misión de mantener en el circuito una cantidad constante de gas sulfuroso, que es la que mantiene el polvo en estado fluido. Cuando se inicia la reacción entre el FeS_2 o FeS y el Fe_2O_3 , el SO_2 producido vence la presión del sistema y sale por la válvula.

En un momento determinado, cuando practicamente la reacción ha terminado, mediante un sistema de válvulas, se hace pasar aire - con el fin de oxidar el Fe_3O_4 formado a Fe_2O_3 que podrá ser utilizado en un nuevo ciclo.

La carga de Fe_2O_3 (2 Kg.) se verifica por (9) y por (10) la del FeS ó FeS_2 .

Una serie de manómetros de mercurio nos permite medir la presión en distintos puntos del sistema. Dos de ellos nos permiten conocer la presión en la parte superior del reactor y la caída de presión en el mismo. Otros dos están conectados a los frascos (2) y (3) situados antes y después del compresor y nos permiten asegurar el normal funcionamiento del mismo. Finalmente otro manómetro situado a la salida de la válvula de mercurio nos asegurará la constancia de presión sobre éste.

IV.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

A.- MATERIALES

Los materiales utilizados en estas experiencias fueron:

1.- Óxido férrico.

a) Óxido férrico procedente de pirritas quemadas suministradas por "S.A.Cros". Las pirritas son originarias de Tarsis (Huelva).

b) Fines Aragón (óxido férrico)

De estos materiales el más importante en nuestro caso es el óxido procedente de pirritas quemadas, puesto que, atendiendo al posible proceso industrial, siempre será este material el que se utilice para la oxidación de las pirritas. Las "pirritas quemadas" originalmente contenían 2,7% de azufre. Estas cenizas de pirritas fueron quemadas, en lecho fluido, con aire a temperatura elevada (900°C), con el objeto de eliminar la mayor cantidad posible de azufre. Este quedó reducido al 0,2% y quizá se encontrará en forma de sulfatos complejos de hierro de eliminación difícil y - que puede considerarse permanece inalterado de unos ciclos a otros. Se escogió la fracción comprendida entre 60 y 200 mallas por pulgada (0,025-0,0074 cm.). La riqueza media en Fe_2O_3 fue del 90%.

El óxido "Fines Aragón" se utilizó con el fin de comparar el efecto de óxidos distintos sobre la velocidad de reacción. Este óxido tiene las siguientes características: procede de la "Compañía Minera de Sierra Menara", zona de Ojos Negros (Teruel). Es óxido férrico hidratado con un 10% de ganga, silíceo en su mayor parte. Su análisis dió como resultado 51,8% de Fe, indicios de azufre, 2,5% de MnO_2 y de 10 á 15% de agua de hidratación.

A este material se le eliminó el agua de hidratación, calentándolo a unos 300 á 350°C. Se trituró y tamizó recogiendo la fracción comprendida entre 60 y 150 mallas por pulgada (0,025-0,0105 cm.).

2.- Sulfuro ferroso.

En los ciclos A-1 á A-9 y en el B-7 se utilizó el producto comercial con 82,5% de riqueza. Se escogió el mismo tamaño de partículas que para el Fe_2O_3 , es decir el comprendido entre 60 y 150 mallas por pulgada.

3.- Pirita.

a) En los ciclos B-1 á B-4 se utilizó pirita procedente de los Pirineos, propiedad de D. L. García Sainz. Esta pirita es un material pobre en azufre (30%) de una riqueza del 56,2%, deleznable, con ganga silícea en su mayor parte. No tiene posible utilización en cualquier tipo de horno corriente de tostación de piritas. Se estudia aquí su beneficio industrial mediante esta nueva técnica.

b) En los ciclos B-5 y B-6 se utilizó pirita verde facilitada por "S.A. Cros" de Valencia, procedente de Tarsis (Huelva), de una riqueza del 45,2% en azufre que corresponde a una riqueza en pirita del 84,7%.

4.- Anhidrido sulfuroso.

Se utilizó el producto puro suministrado por "Ceromina Industrial S.A." de Valencia, como gas fluidificante en todos los ciclos.

5.- Nitrógeno.

Se utilizó como vehículo de arrastre del SO_2 que como producto de reacción sale del sistema. Su riqueza era del 99,8%. Fue

suministrado por la casa "Abelló Oxígeno Linde" de Barcelona.

B.- PROCEDIMIENTO.

Como fase inicial de cada ciclo, se calienta el reactor con ayuda de los "Variacs" hasta alcanzar unos 600°C . Se carga entonces el reactor con 2 kg. del óxido férrico que se utiliza en cada caso, manteniéndose la fluidificación con aire seco, que se introduce en el reactor por su parte inferior.

Se sigue elevando la temperatura hasta alcanzar la de trabajo y se mantiene durante el resto de la experiencia. Una vez conseguido esto, se procede a la purga del aire de todo el sistema, para lo cual, se hace pasar SO_2 puro por el mismo desde una botella que lo contiene a presión. Finalizado el período de purga (aproximadamente media hora), se interrumpe la entrada de SO_2 en el sistema y se recircula el contenido del mismo mediante el compresor. Se ajusta la presión de SO_2 mediante la válvula de mercurio, de forma que la presión del sistema venga dada justamente por la columna de mercurio.

Constantes todas las condiciones de temperatura, velocidad de gas fluidificante, presión sobre la válvula de mercurio y presión del sistema, empieza el ciclo propiamente dicho. En este momento se introduce en el reactor la cantidad de FeS ó FeS_2 que se necesita en la experiencia a realizar. El SO_2 producto de la reacción, provoca un aumento de la presión del sistema y, como consecuencia, saldrá por la válvula de mercurio, siendo arrastrado por una débil corriente de nitrógeno puro, que lo conduce al tren de absorción. Se toman distintas muestras a intervalos de tiempo de terminados y de este modo, mediante análisis de las muestras tomadas, se controla la marcha del proceso.

Terminada la reacción, lo cual se observa por cesar el des-

prendimiento de SO_2 por la válvula de mercurio, actuando convenientemente sobre el sistema de válvulas, se procede a la regeneración del Fe_3O_4 formado durante el ciclo. Para ello se hace pasar aire a través del lecho, que oxidará la carga a Fe_2O_3 al propio tiempo que se arrastra el sulfuroso que permanecía en el sistema.

Precauciones especiales.

Puesto que la precisión de los datos experimentales dependía enteramente de la posibilidad de mantener una cantidad constante de gas SO_2 en el sistema recirculatorio y la eliminación inmediata del SO_2 que se producía en la reacción, resultaron necesarias una serie de precauciones a fin de mantener presión y temperatura constantes durante cada ciclo. Estas precauciones fueron:

1).- Se comprobó la ausencia absoluta de fugas en el sistema completo antes de la iniciación de cada ciclo. Si durante el transcurso del mismo, se producía alguna, se interrumpió y se desechó el ciclo.

2).- Se puso en marcha el compresor 30-45 minutos antes de iniciar el ciclo, a fin de que el aceite del mismo alcanzase el equilibrio térmico de funcionamiento y de este modo evitar se desprendiese parte del SO_2 disuelto por posible elevación de temperatura, o el efecto contrario si aquella descendiese. Se utilizó para el compresor aceite especial ("Sumiso Refrigerating Oil") a fin de evitar pérdidas de SO_2 en el sistema recirculatorio, debido a reacciones químicas.

3).- Se procuraron mantener bien limpias todas las conductos de salida, ya que cualquier obturación producida por acumulación de polvo, hubiera producido alteraciones de presiones en las distintas partes del sistema y malogrado el ciclo.

4).- Para evitar posibles pérdidas de FeS ó FeS_2 en el momento de la carga de estos reactivos, por retención en las paredes del tubo de entrada, etc., se diluyó siempre la cantidad necesaria de dichos reactivos con un exceso de Fe_2O_3 .

V.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

A.- Reacción entre FeS y Fe₂O₃

Los resultados alcanzados al estudiar la reacción entre FeS y Fe₂O₃ en lecho fluidificado, por cargas, con recirculación de SO₂, se presentan en las figuras 3 á 11. Cada figura se refiere a un ciclo experimental conducido como se detalló anteriormente, en condiciones determinadas que se especifican tanto en cada figura como en la tabla resumen que las sigue.

En todas las figuras se ha representado la fracción $y = \frac{W}{W_0}$ del FeS original que resta en el lecho en cada momento, frente al tiempo θ transcurrido en minutos.

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-1

$T = 900^\circ\text{C.}$
 $P_{\text{SO}_2} = 1.153 \text{ atm.}$
 $U = 0.1328 \text{ m/seg.}$
 $\frac{U_0}{W_0} = 20$

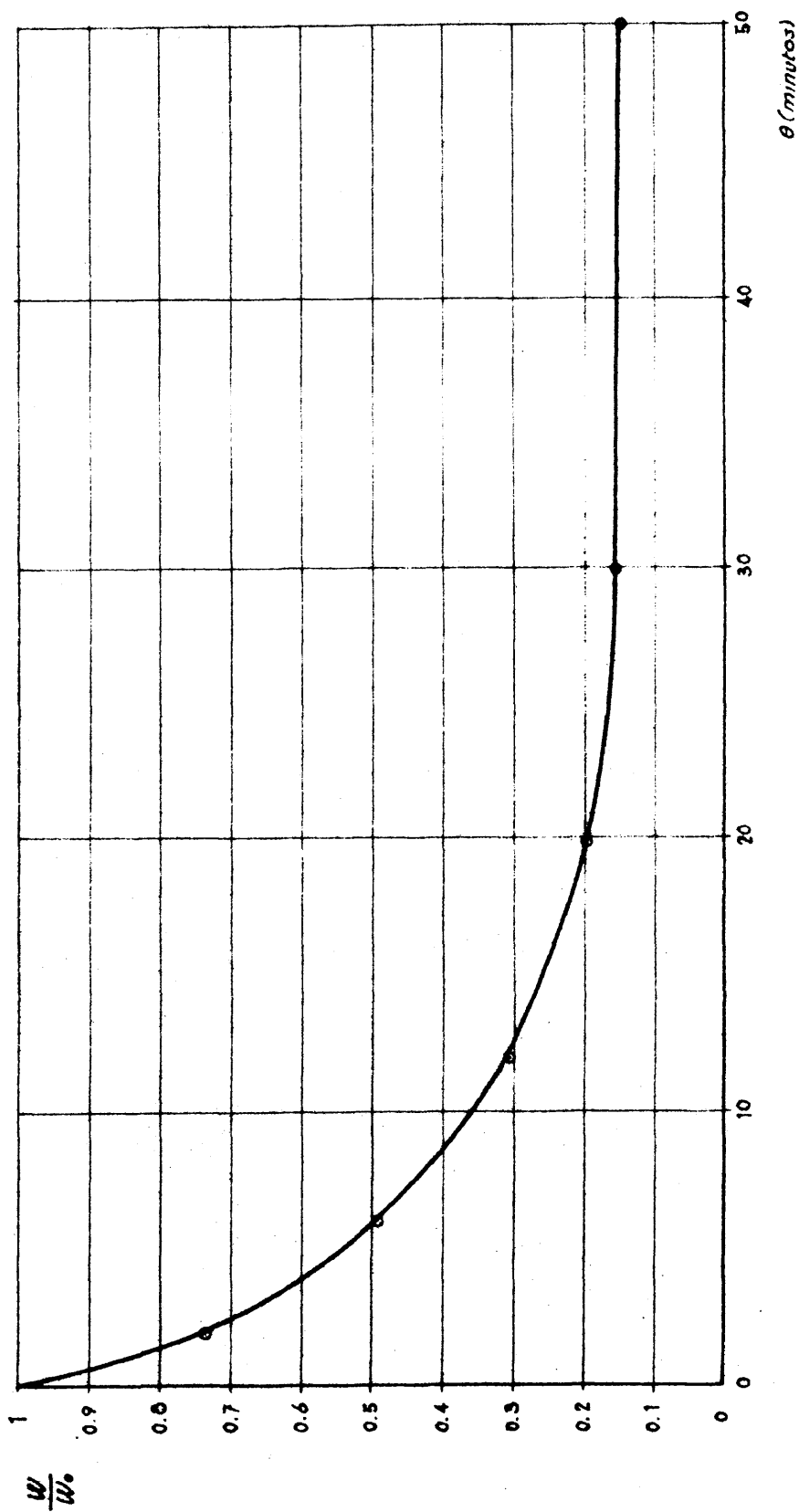


Fig. 3

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO 1-2

$T = 850^\circ\text{C.}$
 $P_{\text{CO}_2} = 109 \text{ atm.}$
 $V = 0.1300 \text{ m}^3/\text{seg.}$
 $\frac{W_0}{W_\infty} = 20.0$

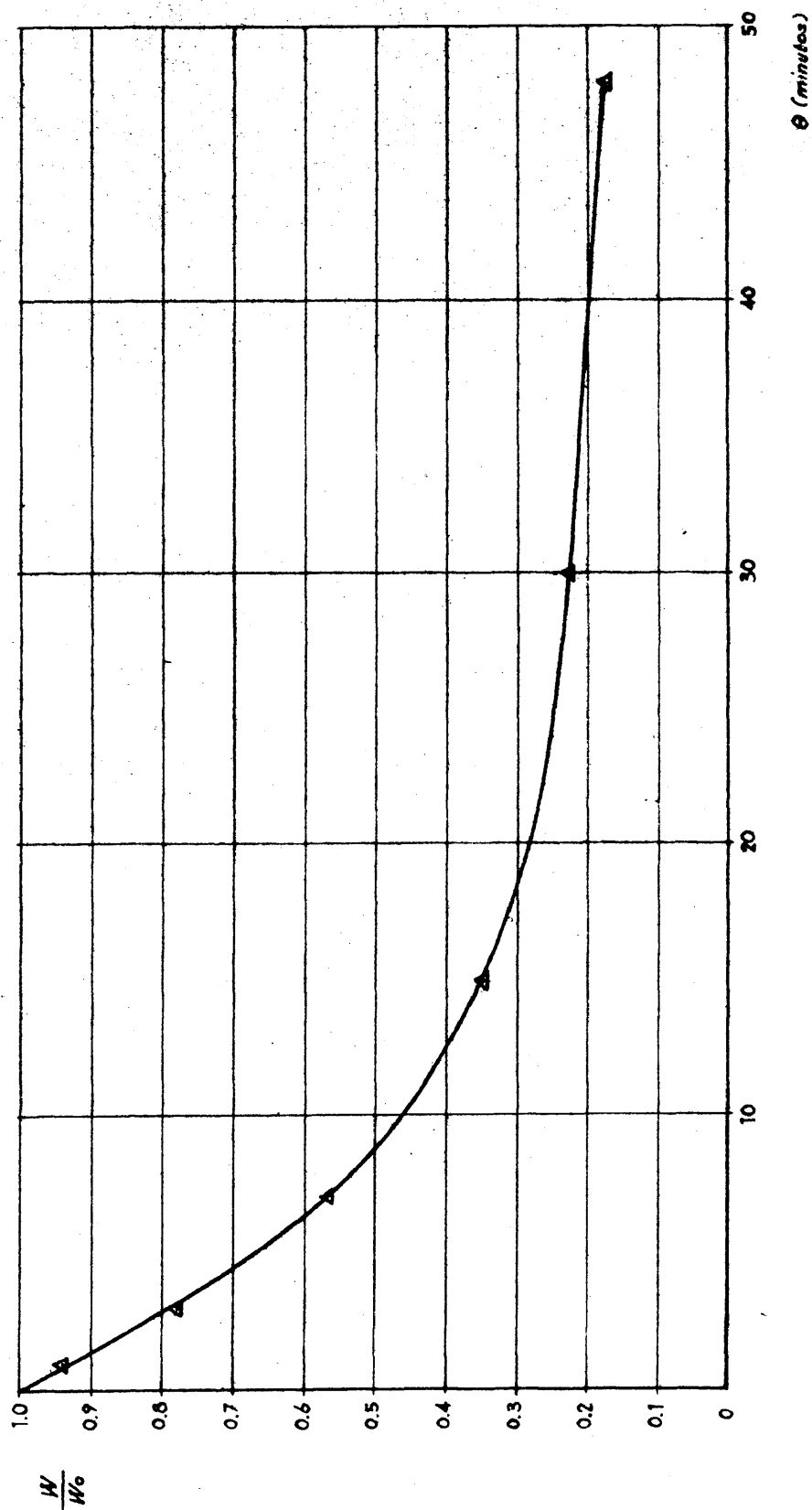


Fig. 4

REACCION ENTRE F_0S Y F_0O_3
CICLO A-3

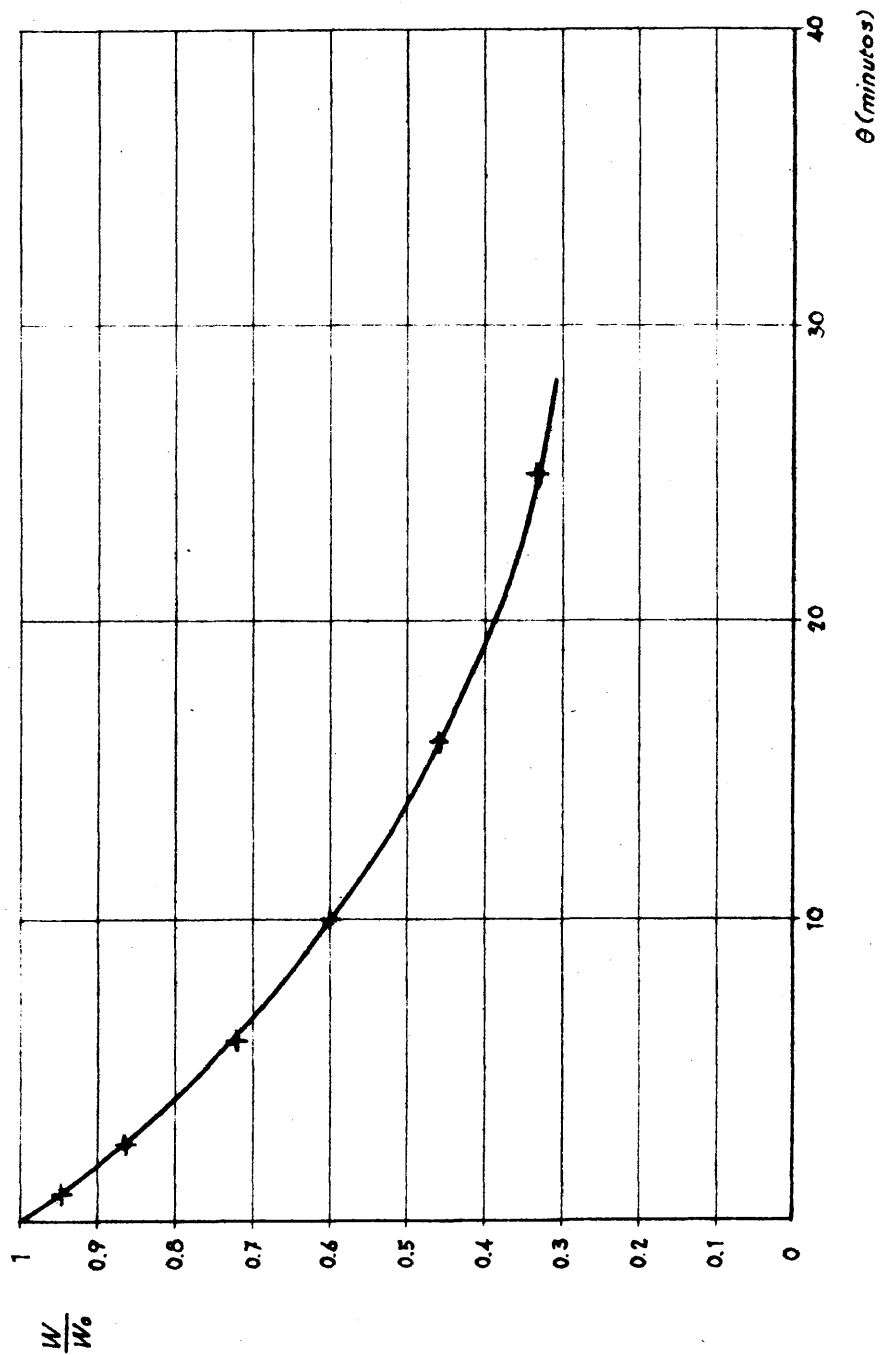


Fig. 5

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-4

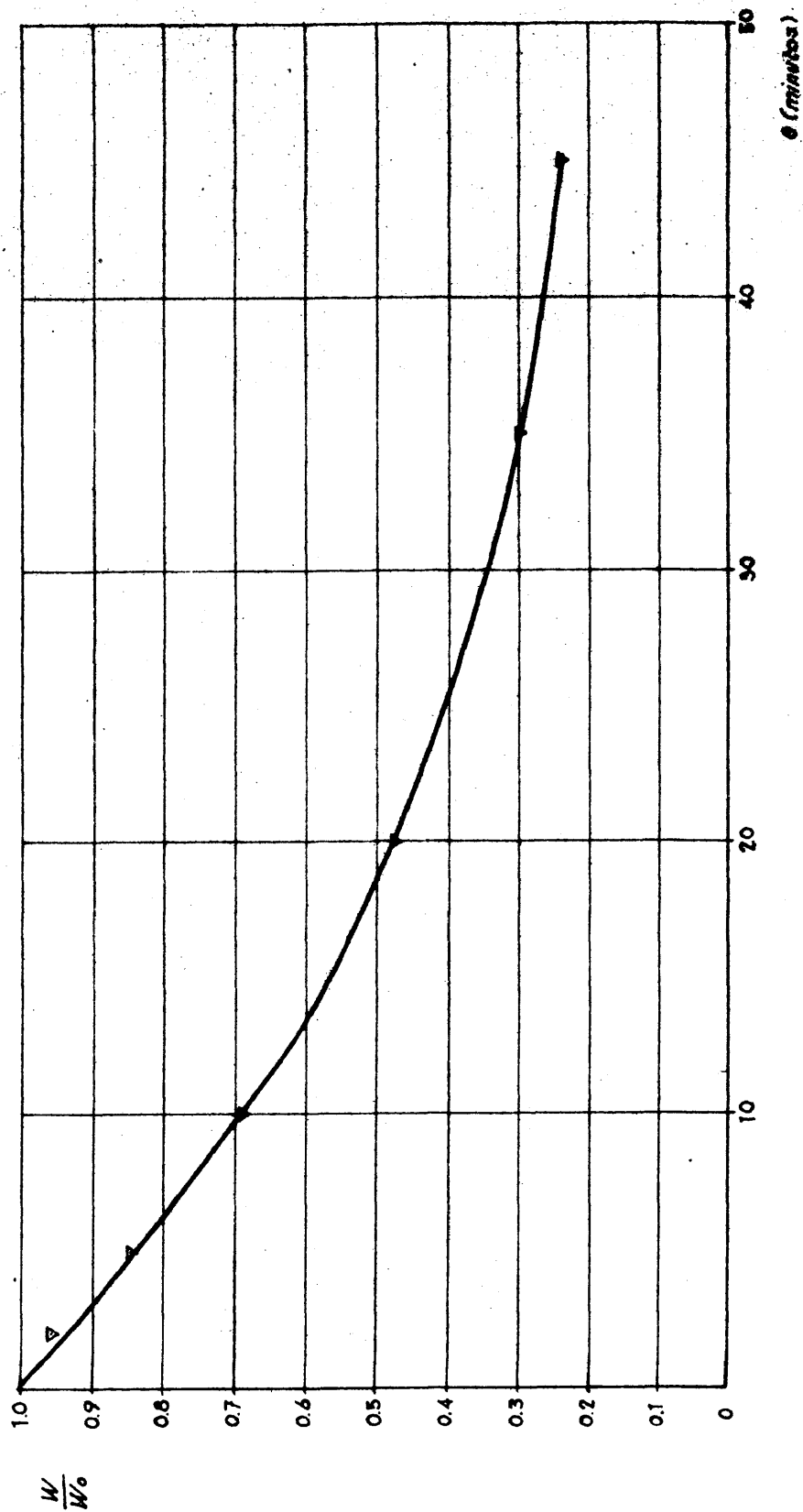


Fig. 6

$T = 800^\circ\text{C.}$
 $P_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 110.4 \text{ atm.}$
 $V = 0.1312 \text{ m}^3/\text{seg.}$
 $\frac{U_0}{W_0} = 20.0$

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-5

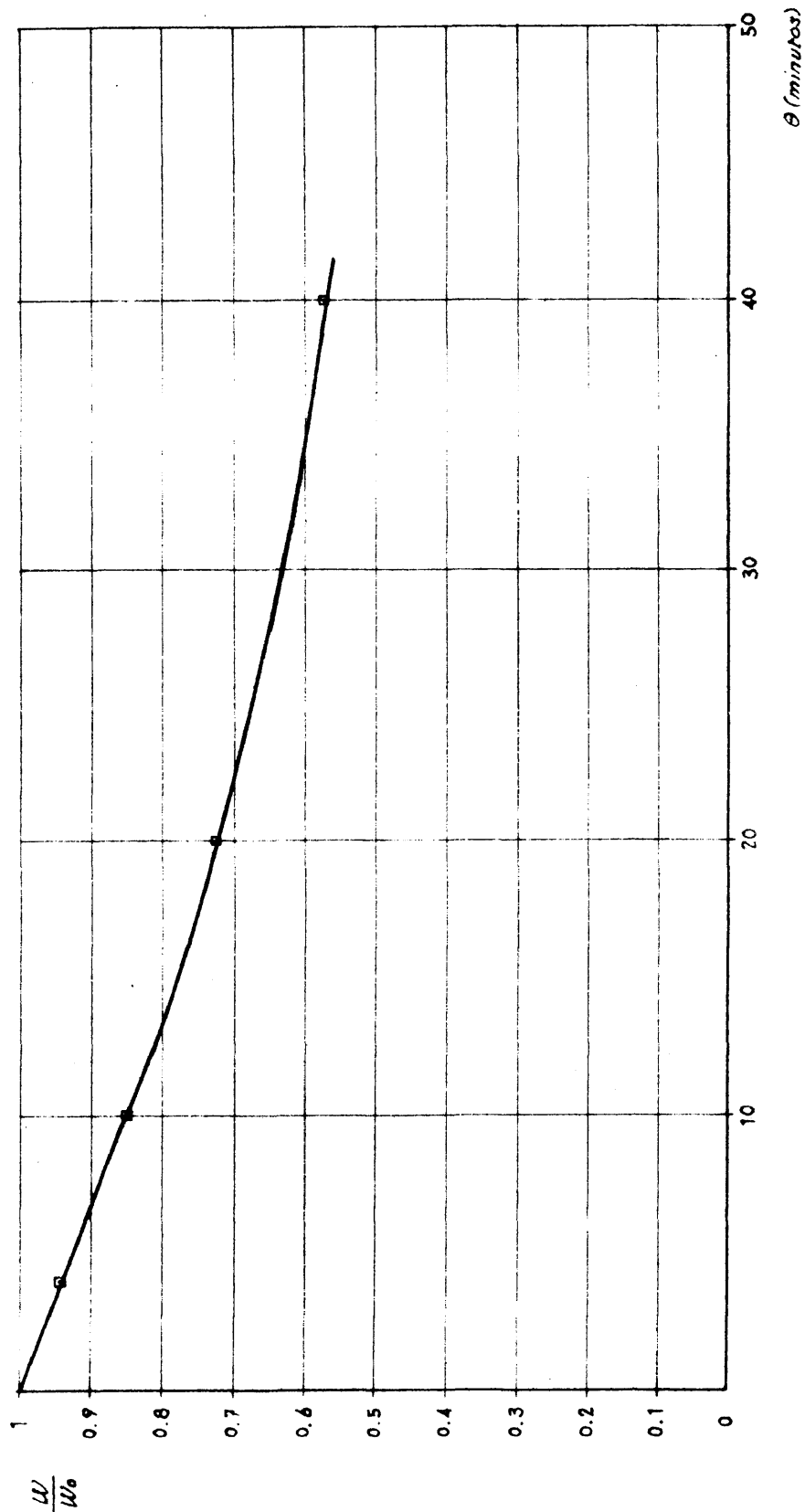


Fig 7

$T = 750^\circ C.$
 $P_{SO_2} = 1.112 \text{ atm.}$
 $U = 0.1270 \text{ m/seg.}$
 $\frac{U_0}{W_0} = 20.0$

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3 "FINOS ARAGON"

CICLO A-6

$T = 900^{\circ}C.$
 $P_{O_2} = 1093 \text{ atm.}$
 $U = 0.079 \text{ m/seg.}$
 $\frac{U_0}{W_0} = 20.0$

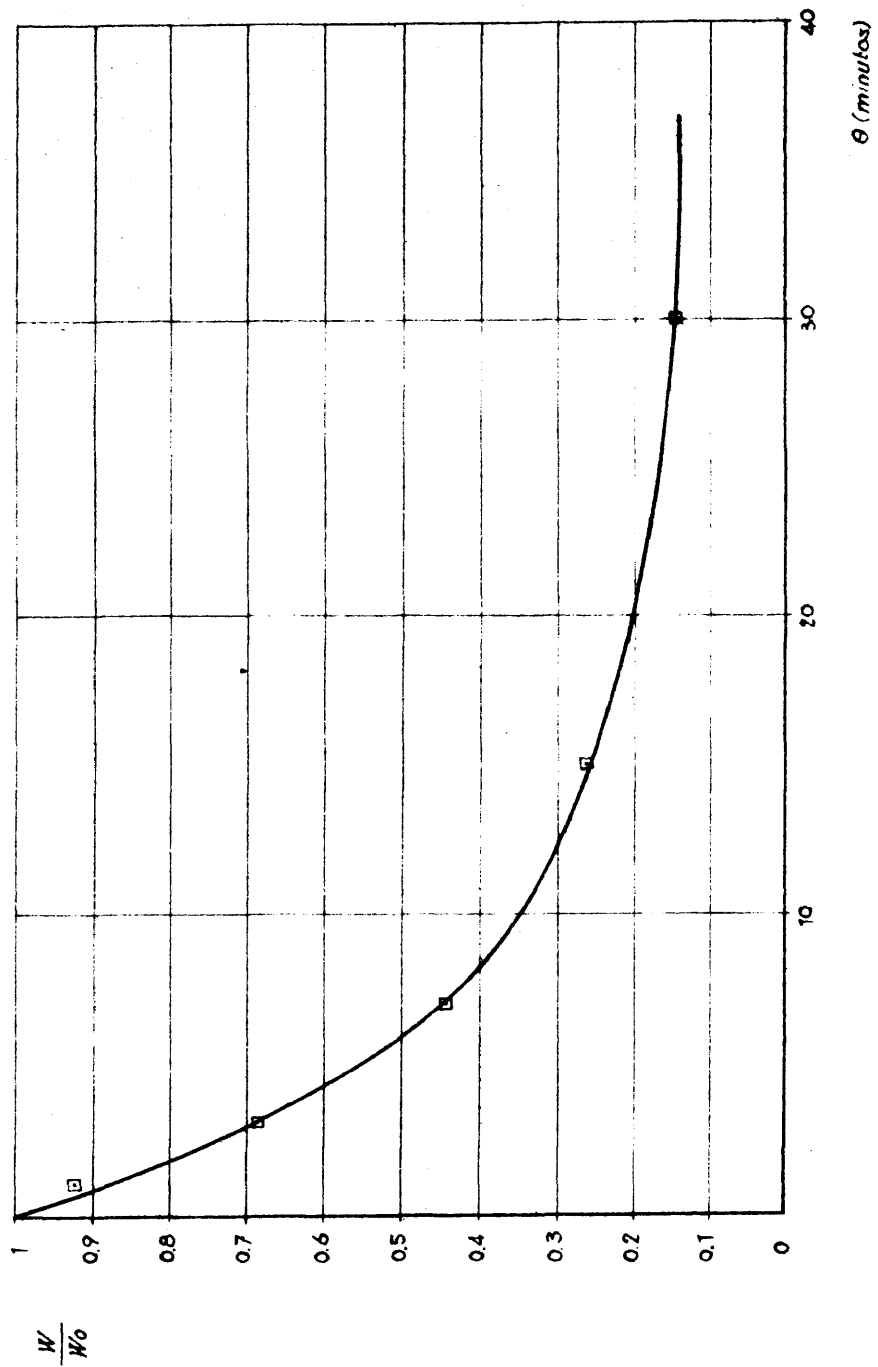


Fig 8

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-7

$T = 900^\circ C.$
 $P_{O_2} = 1.107 \text{ atm}$
 $V = 0.1355 \text{ m}^3/\text{seg.}$
 $\frac{U_0}{W_0} = 11.36$

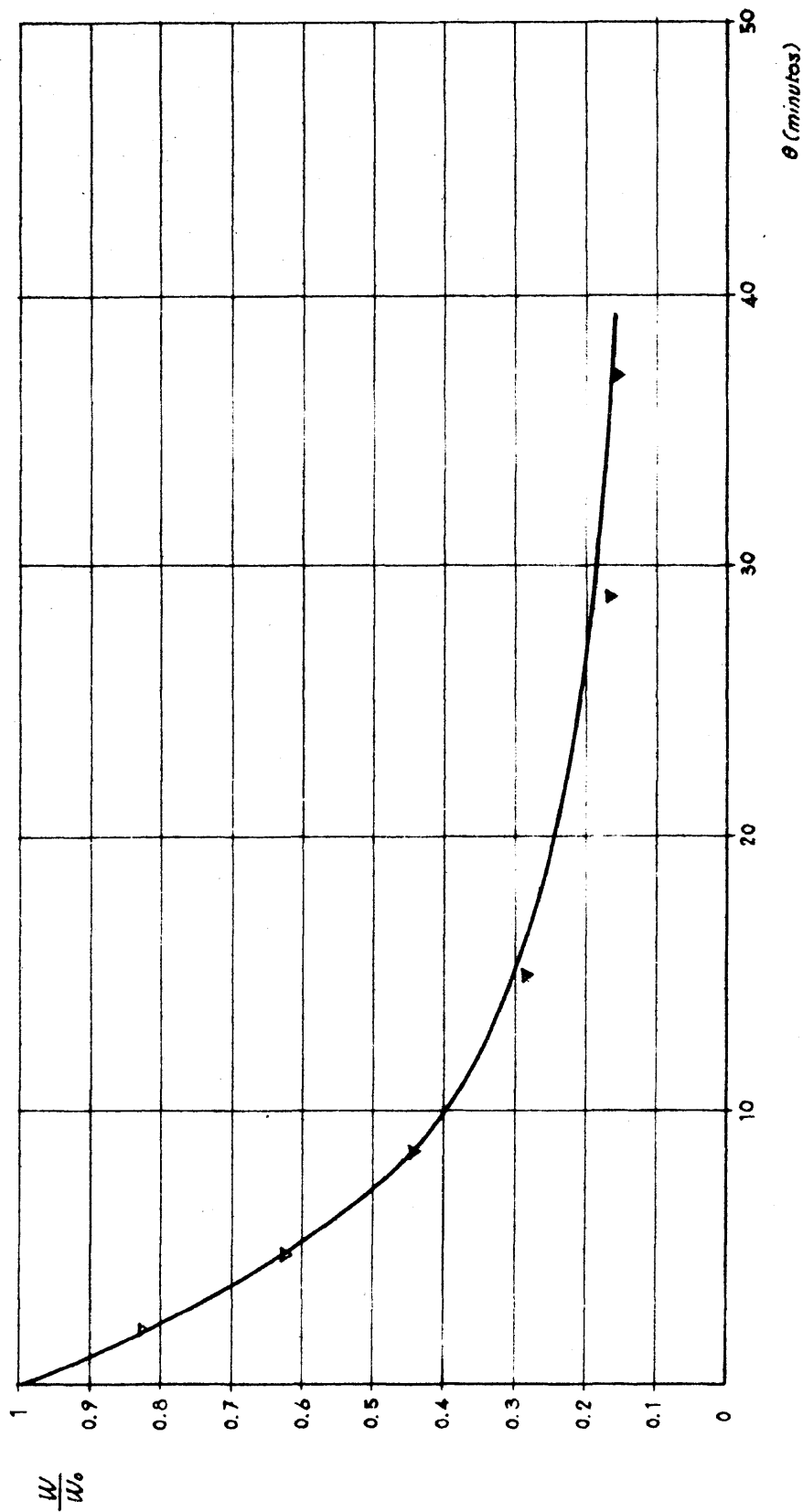


Fig 9

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-8

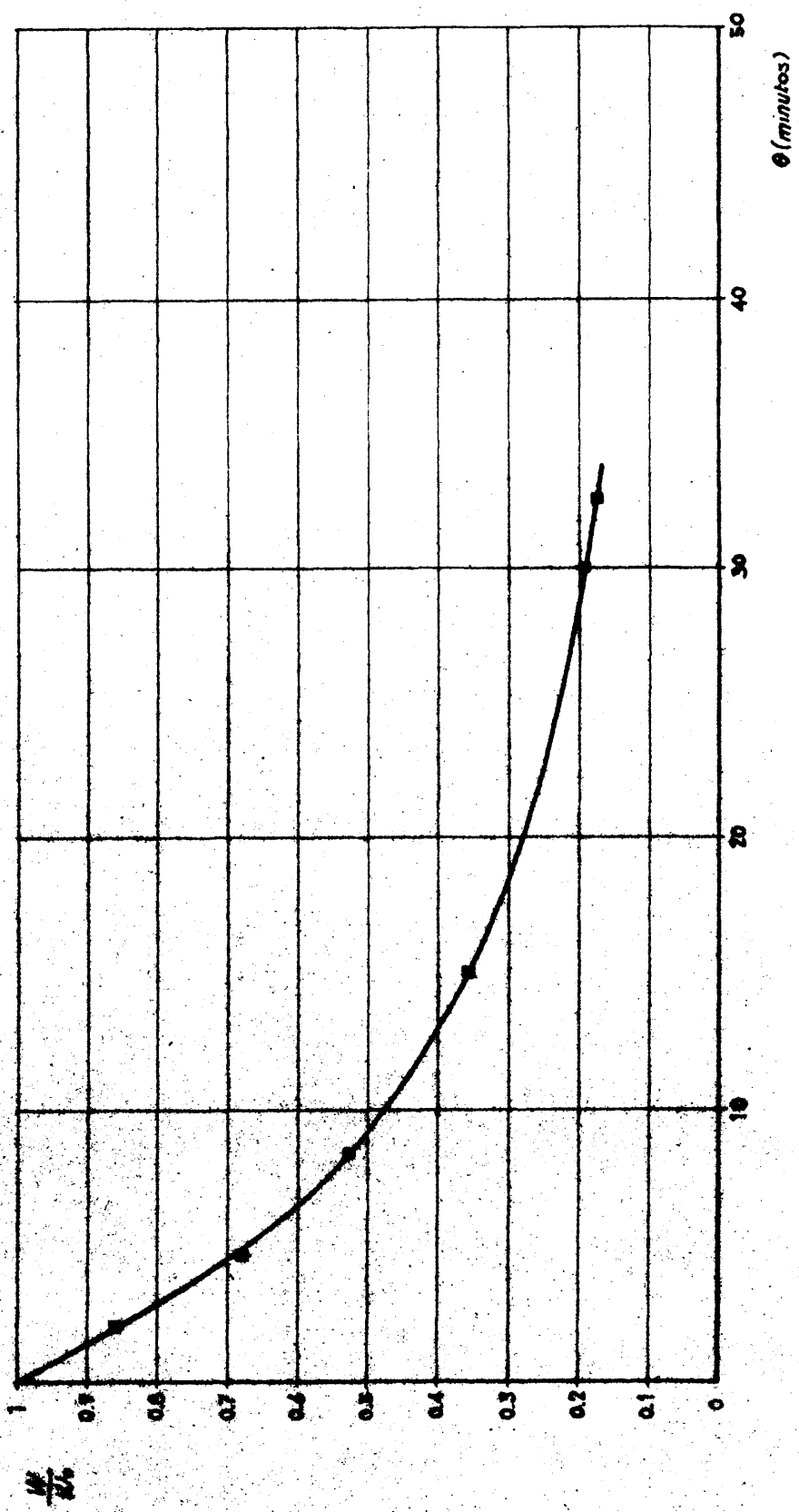


Fig 10

$T = 900^\circ C.$
 $P_{O_2} = 1.103 \text{ atm.}$
 $V = 0.1358 \text{ m}^3/\text{seg.}$
 $\frac{U_o}{W_s} = 11.43$

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-9

$T = 900^\circ C.$
 $P_{SO_2} = 1.107 \text{ atm.}$
 $U = 0.735 \text{ m/seg.}$
 $\frac{U_0}{W_0} = 10.0$

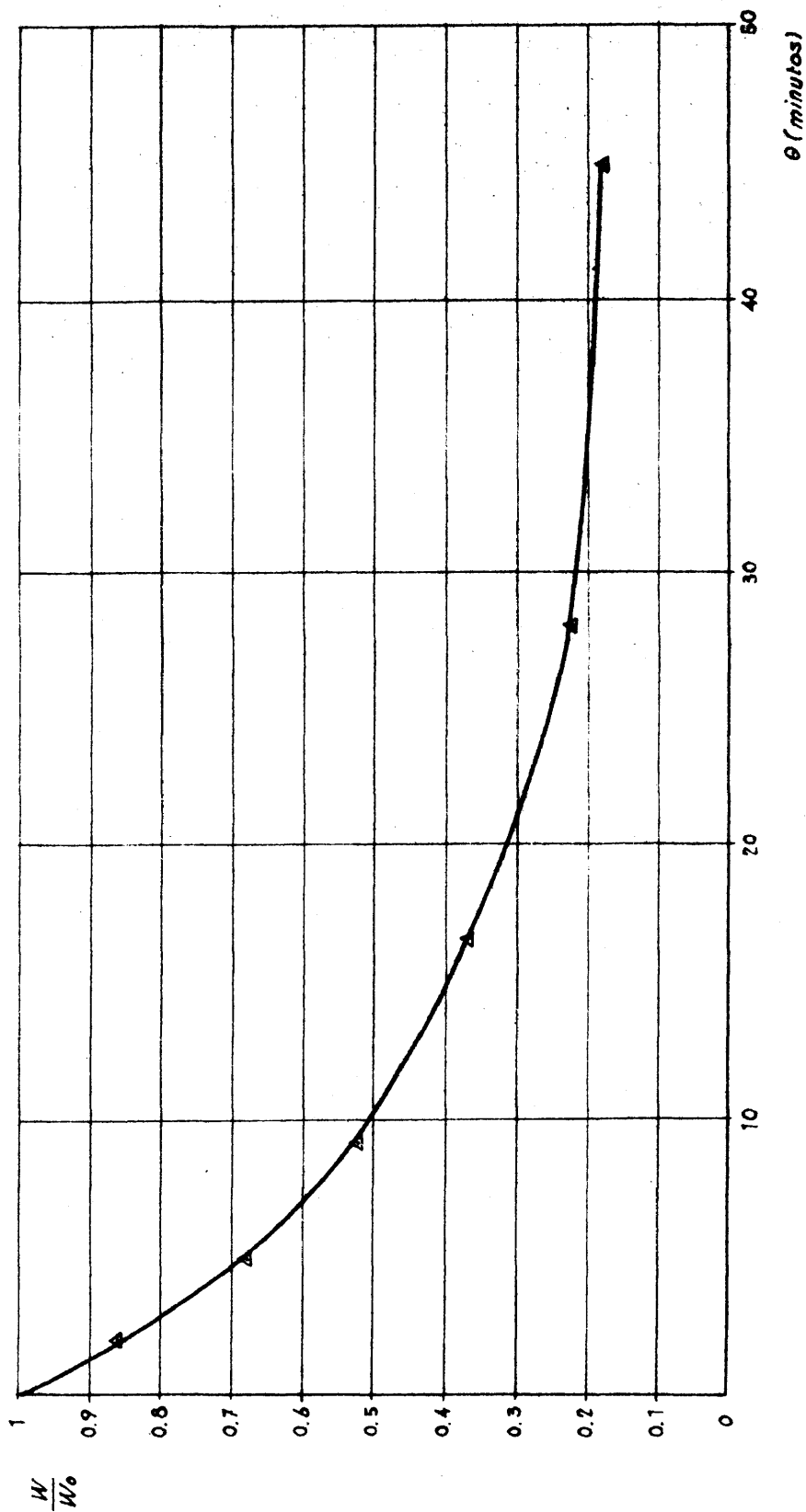


Fig. 11

TABLA I

Resumen de las condiciones de operación de los ciclos: Reacción entre FeS y Fe_2O_3

Ciclo	Figura	t	P _{SO2}		V (m ³ /seg)	U ₀ /W ₀	M a t e r i a l e s		D _p (cm)
			m ²	mm. Hg			de piritas quemadas.	60 grs. FeS (82,5%)	
A-1	3	900	876,3	1,153	0,1328	20	2 Kgs. Fe ₂ O ₃ procedente		0,015
A-2	4	850	828,9	1,09	0,1300	20	" "	"	0,015
A-3	5	825	856,8	1,13	0,1220	20	" "	"	0,015
A-4	6	800	839,1	1,104	0,1312	20	" "	"	0,015
A-5	7	750	845,0	1,112	0,1270	20	" "	"	0,015
A-6	8	900	830,9	1,093	0,0790	20	2 Kg. Fe ₂ O ₃ "Pinos Aragón"	"	0,014
A-7	9	900	836,8	1,101	0,1355	13'38	2 kgs. Fe ₂ O ₃ procedente	90 grs.	0,015
							piritas quemadas		
A-8	10	900	837,9	1,103	0,1358	11'43	" "	105 "	0,015
A-9	11	900	841,4	1,107	0,1350	10'00	" "	120 "	0,015

B.- Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3

Los resultados alcanzados al estudiar la reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3 en lecho fluidificado, por cargas, con recirculación de SO_2 , se presentan en las figuras 12 á 17. También ahora cada figura representa un ciclo experimental conducido en la forma detallada y en las condiciones que se indican en cada figura y en la tabla que las sigue. Se realizó asimismo un ciclo utilizando S y FeS en la misma proporción en que entran en la pirita, cuyo resultado se presenta en la figura 18.

Siempre se tomó en ordenadas la fracción f del azufre inicial de la pirita que resta en el lecho en cada momento y en abscisas el tiempo transcurrido θ en minutos.

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
CICLO B-1

$T = 900^\circ C.$
 $P_{O_2} = 1.170 \text{ atm.}$
 $U = 0.1245 \text{ m/beg.}$
 $\frac{(Fe_2O_3)_0}{(FeS_2)_0} = 0.3$

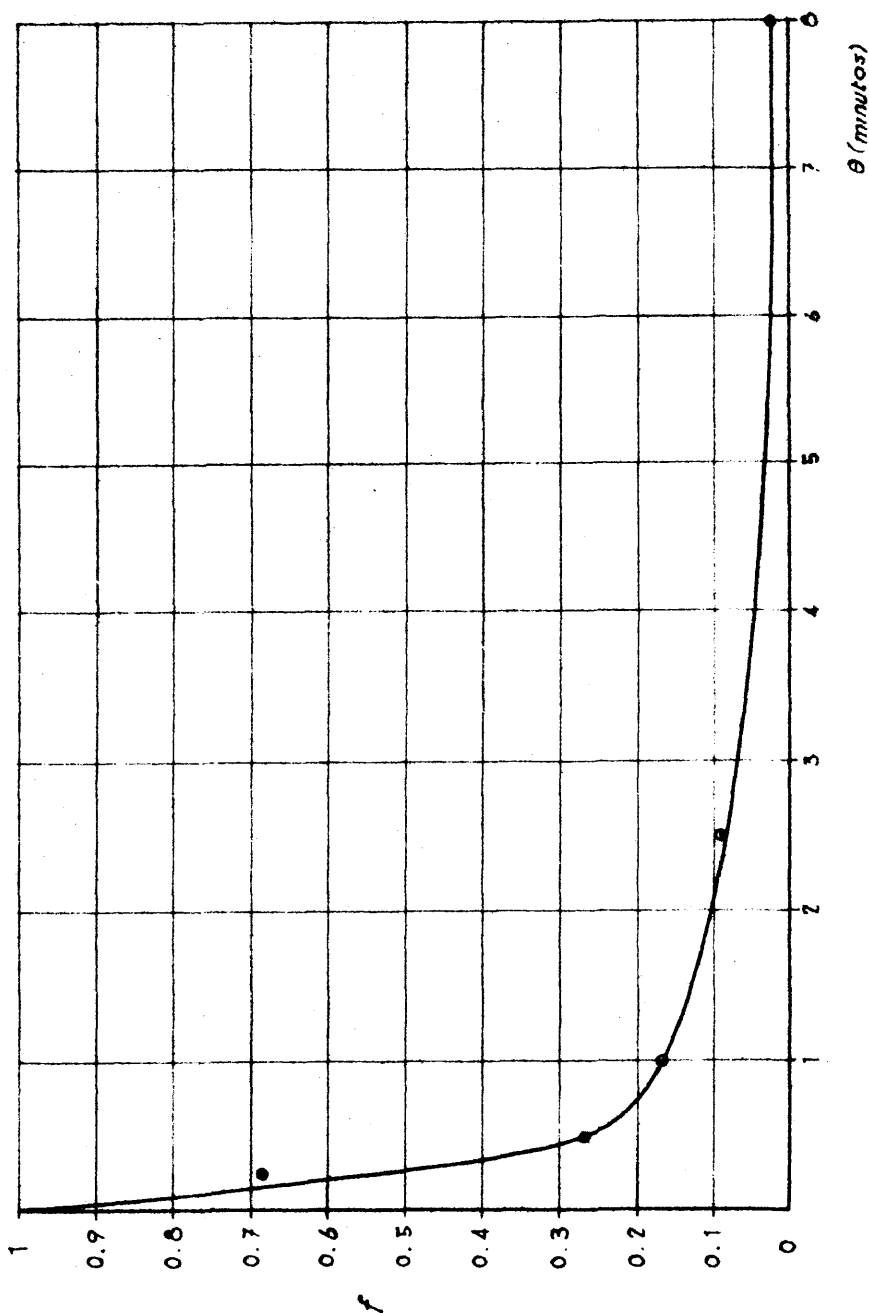
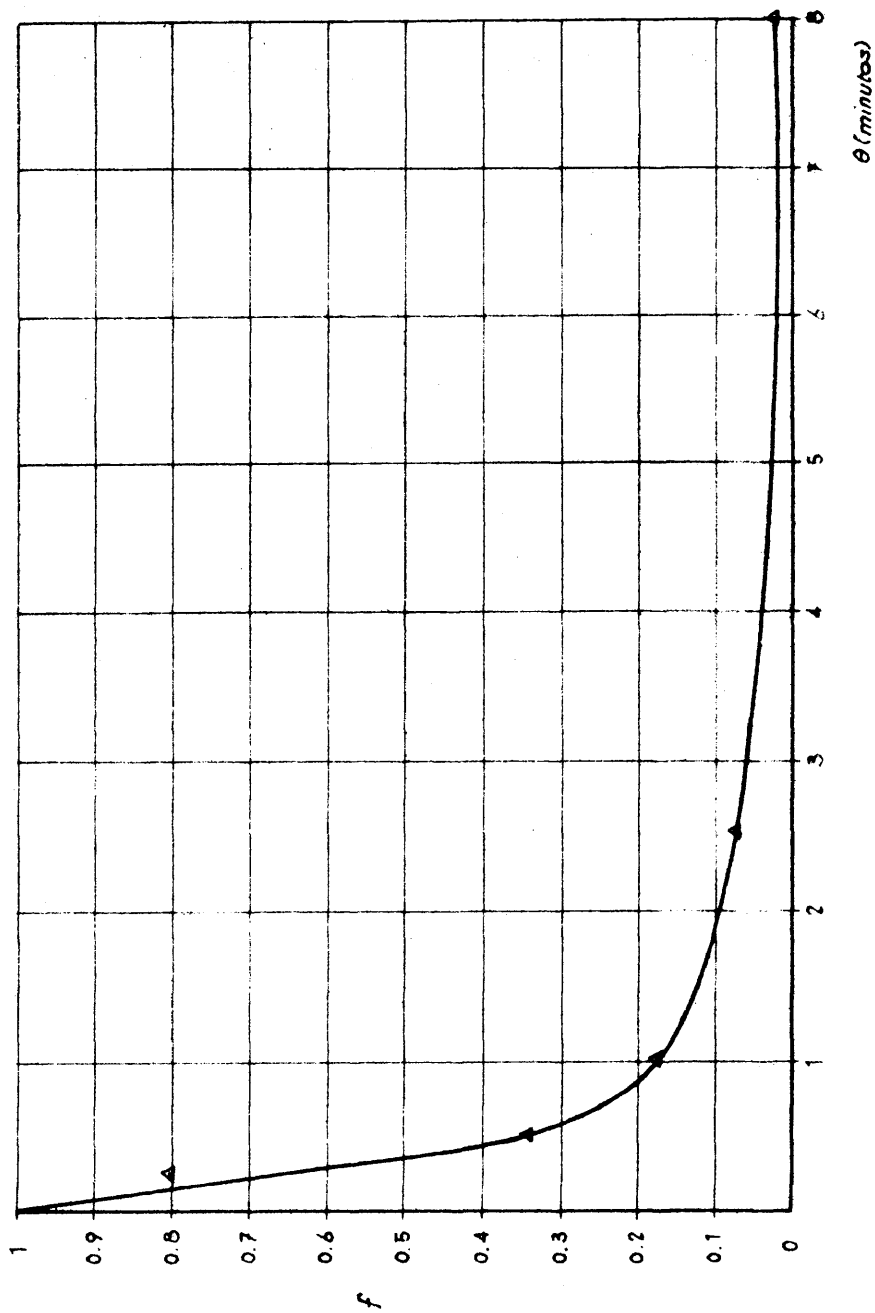


Fig 12

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
CICLO B-2



$T = 850^\circ C.$
 $P_{O_2} = 1107 \text{ atm}$
 $U = 0.1228 \text{ m/sec.}$
 $\frac{(P_{O_2} O_2)_0}{(P_{Fe} S_2)_0} = 83$

Fig 13

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
CICLO B-3

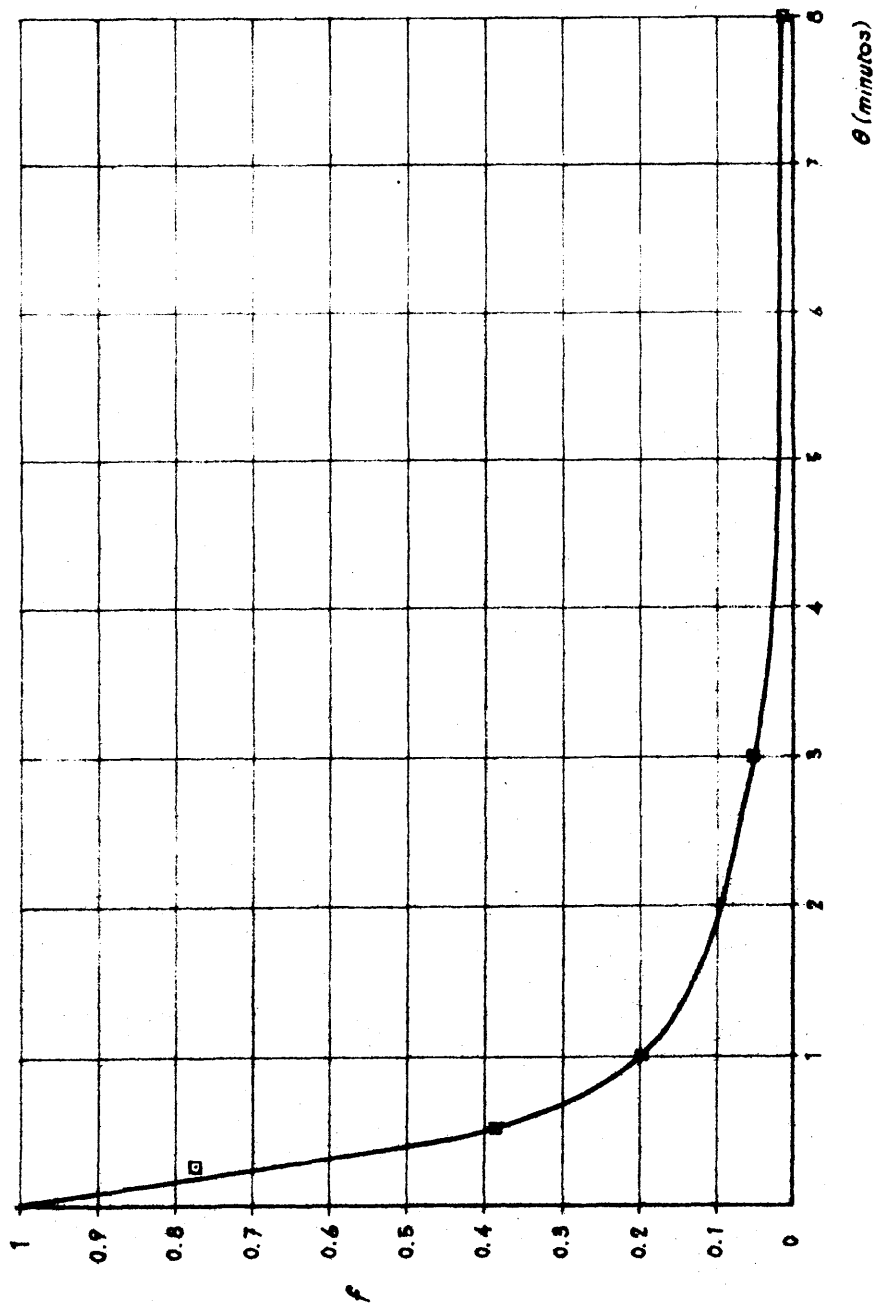


Fig 14

$T = 800^{\circ}C.$
 $P_{SO_2} = 1.112 \text{ atm}$
 $U = 0.1268 \text{ m/sec}$
 $\frac{(Fe_2O_3)_0}{(FeS_2)_0} = 83$

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
CICLO B-4

$T = 750^\circ C.$
 $p_{O_2} = 1112 \text{ atm.}$
 $V = 0.1175 \text{ m}^3/\text{seg.}$
 $\frac{(Fe_2O_3)_0}{(FeS_2)_0} = 53$

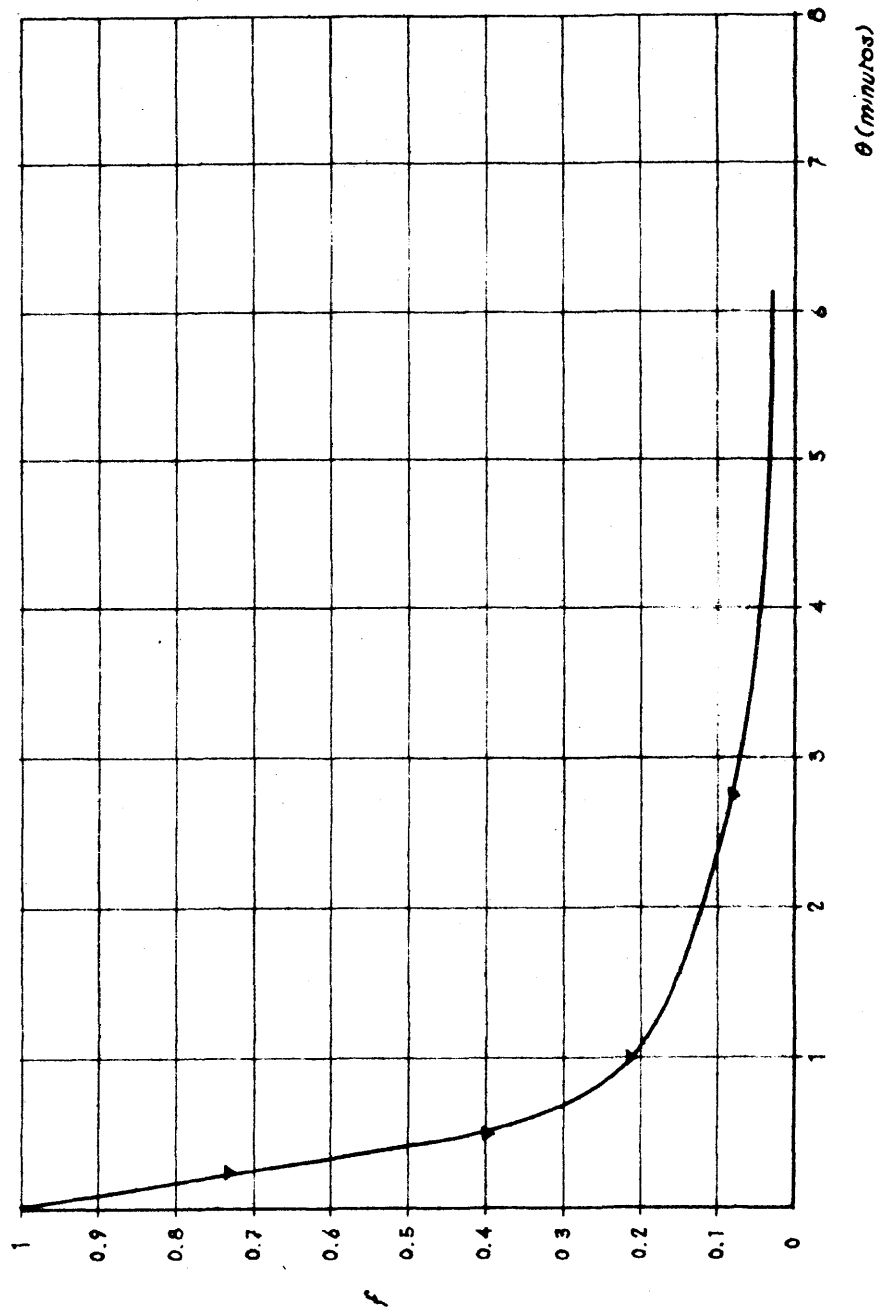
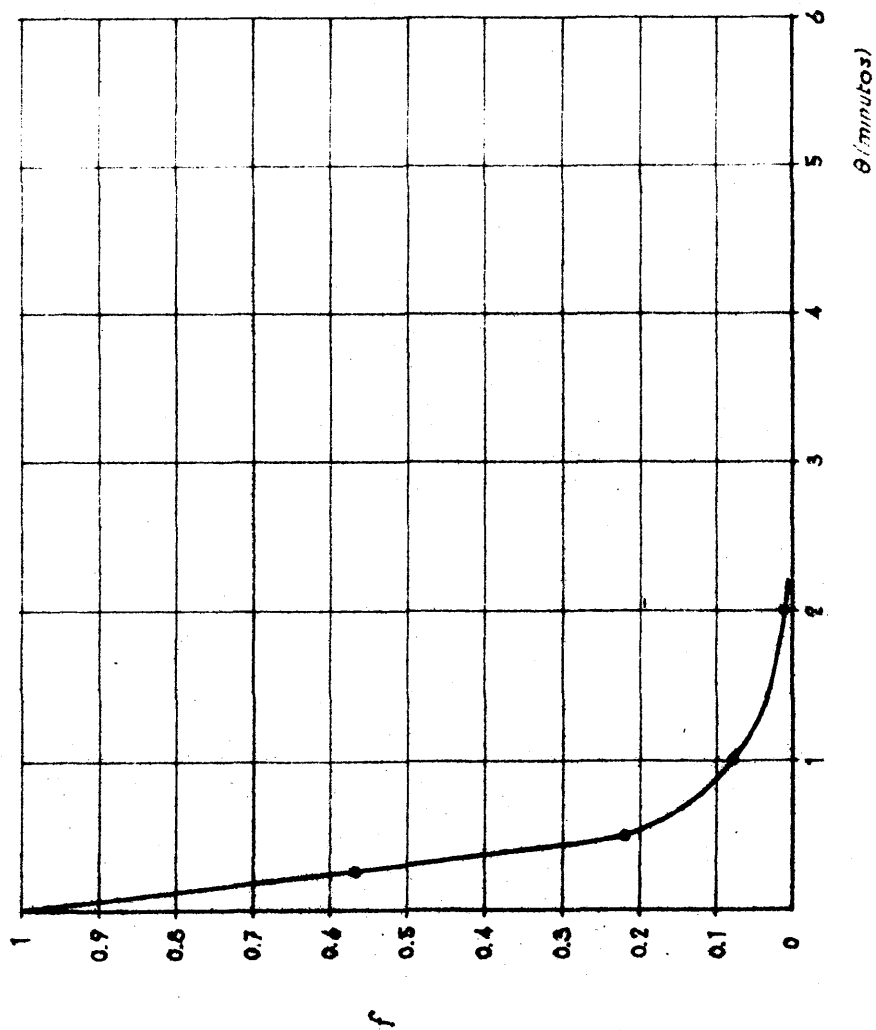


Fig. 15

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
CICLO 5-5



$T = 900^\circ C.$
 $P_{Fe_2O_3} = 1.109 \text{ atm.}$
 $V = 0.1062 \text{ m}^3/\text{seg.}$
 $\frac{(P_{Fe_2O_3})_0}{(P_{Fe_2O_3})_\infty} = 0.3$

Fig. 16

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
CICLO B-6

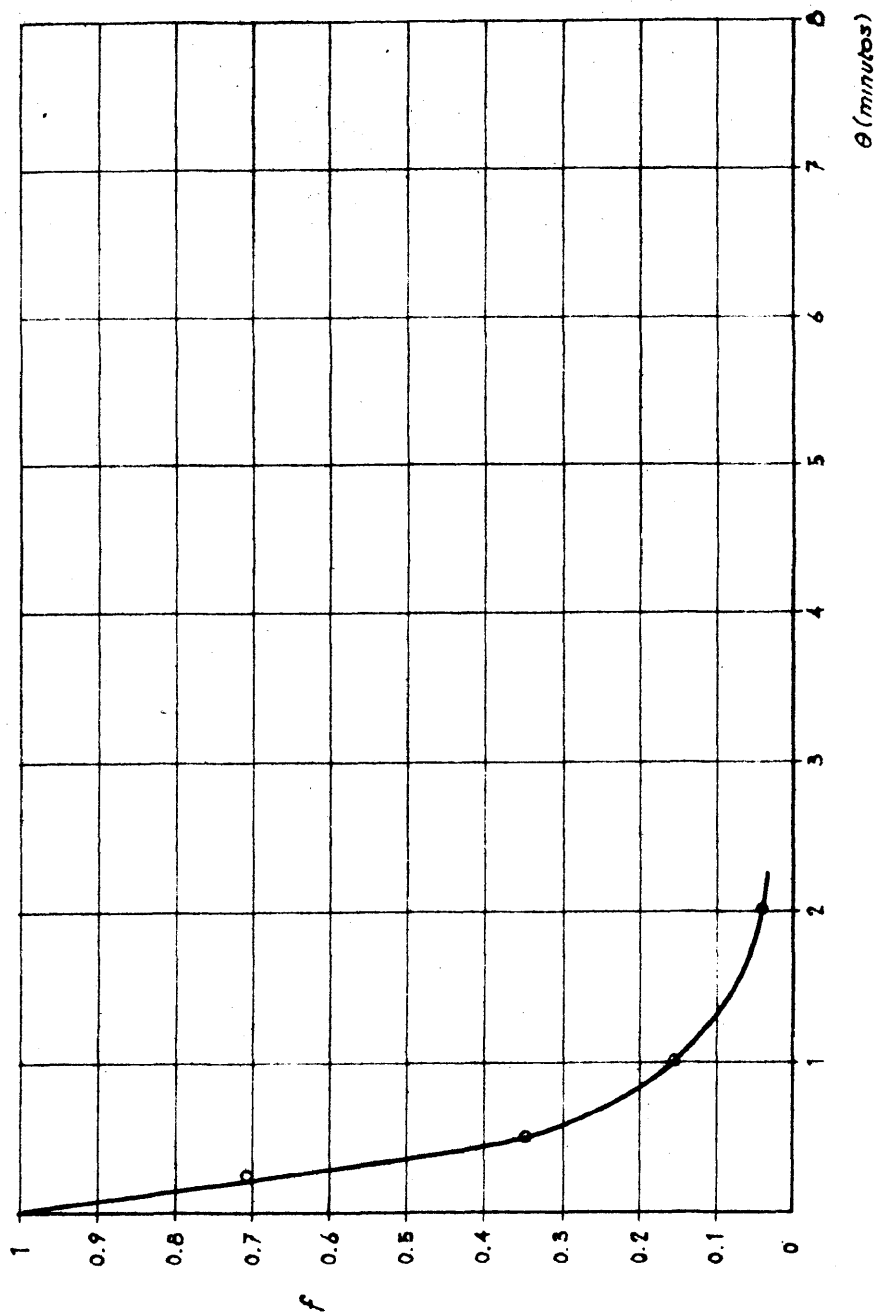


Fig 17

$T = 800^\circ C.$
 $P_{SO_2} = 1.109 \text{ atm.}$
 $U = 0.132 \text{ m/sec}$
 $\frac{(P_{SO_2} O_2)_0}{(P_0 S_2)_0} = 83$

REACCION ENTRE $S + FeS + Fe_t O_3$
CICLO B-7

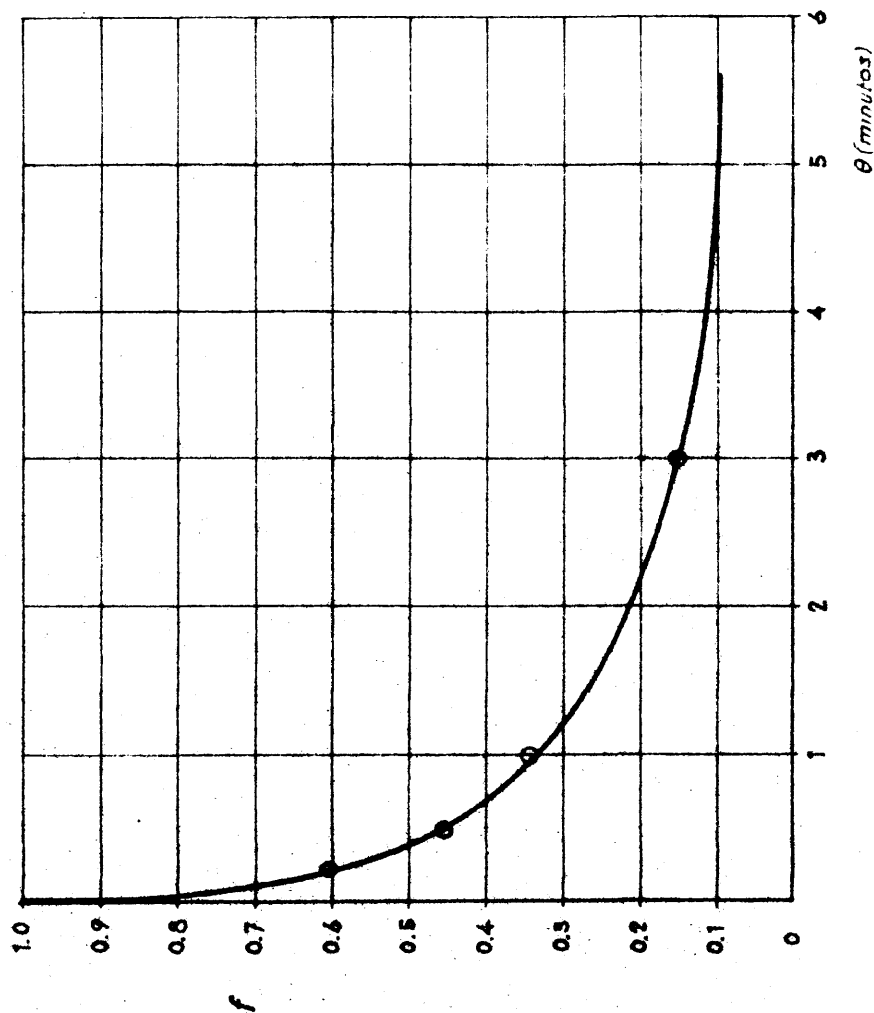


Fig. 18

$T = 800^\circ C.$
 $P_{SO_2} = 110 \text{ atm.}$
 $U = 0.1307 \text{ m/sec.}$

TABLEA II

Resumen de las condiciones de operación de los ciclos: Reacción entre FeS_2 y Fe_2O_3

Ciclo nº	Figura nº	t seg	FeO ₂		v m/seg.	$\frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_o}{(\text{FeS}_2)_o}$	Factores		D _p (mm)
			mm. Hg.	Atm.					
B - 1	12	900	843.6	1,110	0,1245	83	2 kgrs. Fe ₂ O ₃ procedentes de pirritas quemadas	30 grs. FeS ₂ los Pirineos	0,0154
B - 2	13	850	840,1	1,107	0,1228	83	"	"	0,0154
B - 3	14	800	844,6	1,112	1,1258	83	"	"	0,0154
B - 4	15	750	844,6	1,112	0,1175	83	"	"	0,0154
B - 5	16	900	843,2	1,109	0,1062	83	"	19,9 grs. FeS ₂ de Farvids	0,0154
B - 6	17	800	843,2	1,109	0,1320	83	"	"	0,0154
B - 7	18	800	836,7	1,100	0,1307	-	"	4,5 grs. FeS ₂ (82,5% rig.)	0,0154

VI.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

PRECISION DE LOS DATOS

Los datos cinéticos presentados, se obtuvieron tomando muestras de SO_2 a intervalos de tiempo determinados y deduciendo por análisis de las mismas la totalidad de SO_2 desprendido al tener lugar la reacción entre el material sulfurado y el Fe_2O_3 , en un reactor de volumen constante mantenido a presión y temperatura constantes durante toda la experiencia. Por consiguiente, la precisión de los datos obtenidos dependerá del control de la presión, del control de la temperatura y de la precisión que se alcance en el análisis de las muestras tomadas.

Antes de iniciar cada ciclo experimental, se comprobó con detenimiento la ausencia de fugas en el sistema. La presión del mismo se mantuvo constante durante cada ciclo, mediante una sensible válvula de mercurio, que aseguró una variación de aquella inferior a ± 2 mm. de Hg. Siempre que, por obturación de fugas, etc., la presión varió por encima de los límites indicados, se descartó el ciclo.

La temperatura de reacción se controló con frecuencia. La diferencia entre las lecturas obtenidas mediante los pares termoelectrónicos, nunca fue superior a $\pm 5^\circ \text{C}$.

El error cometido en el análisis yodimétrico de las muestras de sulfuroso, puede considerarse despreciable.

PORTE I: OXIDACION DE FeS

A) Consideraciones generales

Las pendientes de las curvas de las figuras 3 á 11 en cualquier punto, representan la velocidad de reacción $-dw/w_0 d\theta$ (expresando la concentración en forma de fracción de la cantidad inicial de FeS), en el punto en cuestión. En las figuras 19 á 23, se han representado los valores de dichas pendientes o velocidades de reacción, frente al tiempo para cada uno de los ciclos A-1 á A-5. Como es natural, sea cualquiera la temperatura, la velocidad descende con el tiempo a medida que el ciclo avanza. La velocidad de esta reacción, particularmente elevada para tratarse de una reacción entre sólidos, así como el efecto catalítico de SO_2 , puesto de manifiesto por Lewis, Costa y Chew (19), hizo pensar que el mecanismo de esta reacción pudiera ser el siguiente: difusión del SO_2 a través de la capa de Fe_3O_4 , que progresivamente se va formando alrededor de cada partícula elemental de FeS, para que tenga lugar la reacción.



y posterior difusión del S_2 formado hacia el exterior, a través de la misma capa de Fe_3O_4 , a fin de incorporarse a la fase gaseosa y poder reaccionar finalmente con el Fe_2O_3 según la reacción



La reacción (I) presenta una variación de energía libre positiva, incluso a la temperatura de $1.200^{\circ}C$, es decir, la reacción puede desplazarse espontáneamente únicamente hacia la izquierda. Sin embargo, como el azufre formado reacciona muy rápidamente con el Fe_2O_3 (20), (18), la reacción podrá desplazarse en el sentido indicado.

$W_{d\theta}$
(minutos^{-1})

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO A-7

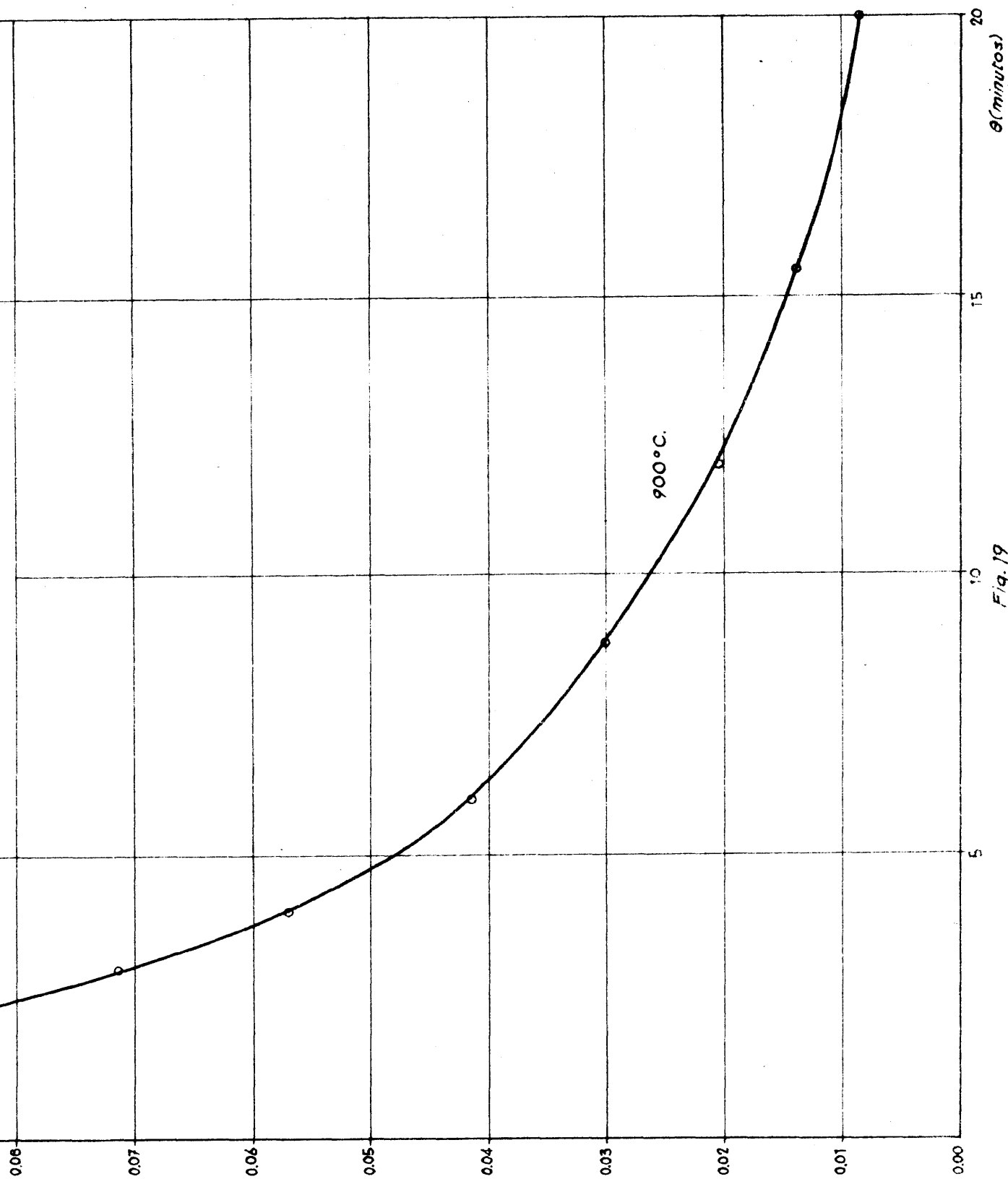


Fig. 19

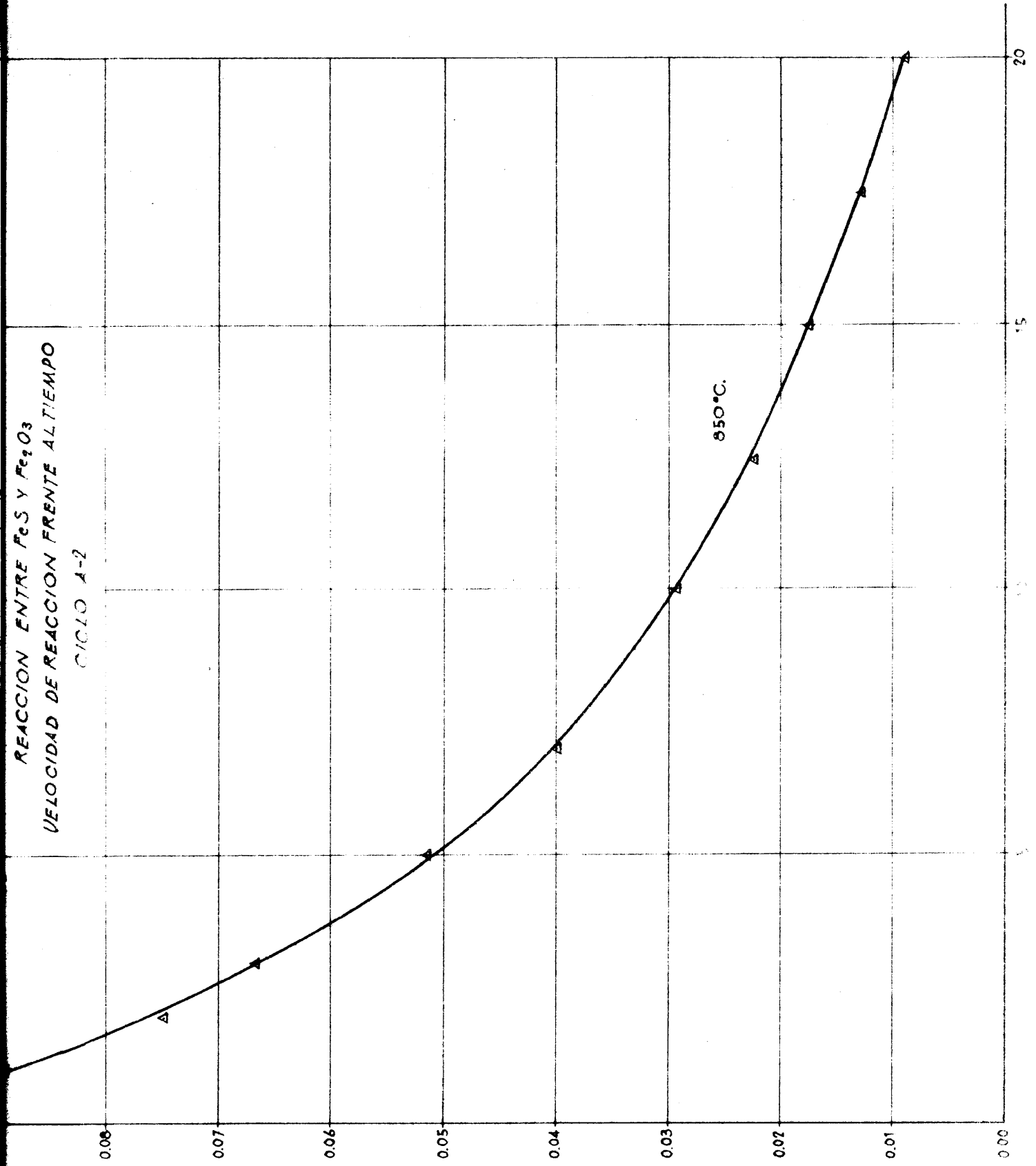
$\frac{dW}{W_0 d\theta}$
(*minutos⁻¹*)

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO A-2

850°C.

Fig. 20

θ (*minutos*)



REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO A-3

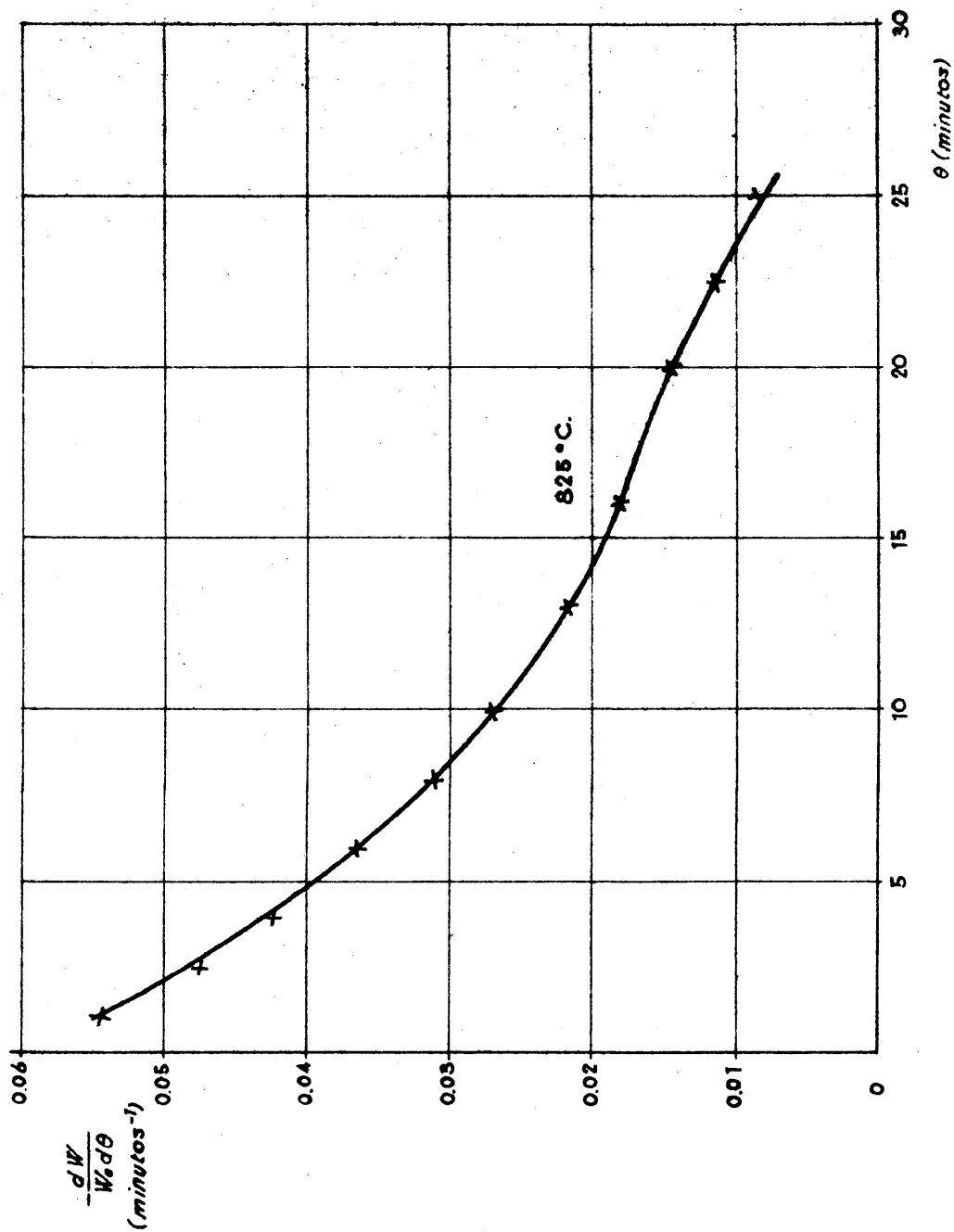


Fig. 21

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO A-4

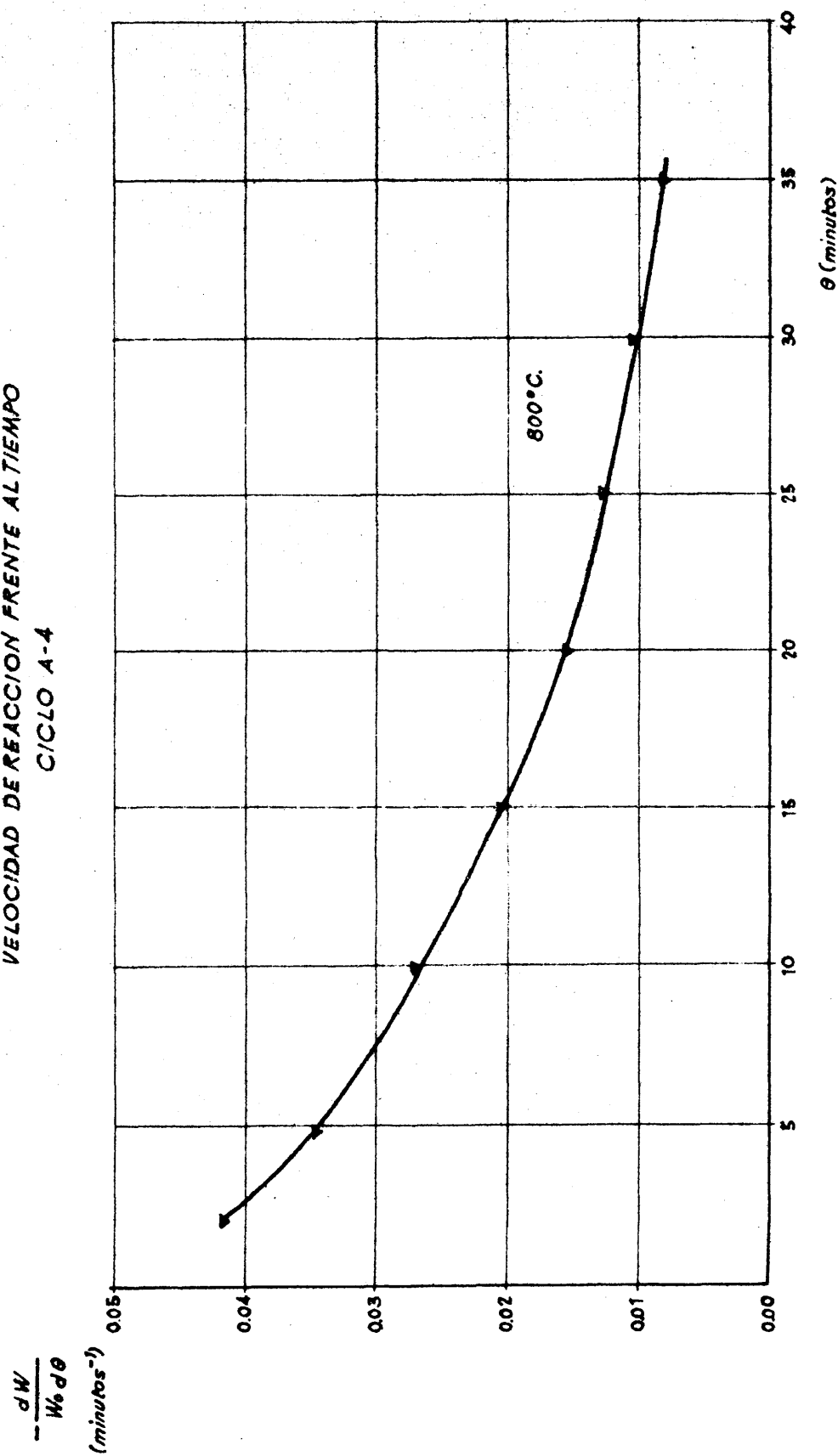


Fig. 22

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO A-5

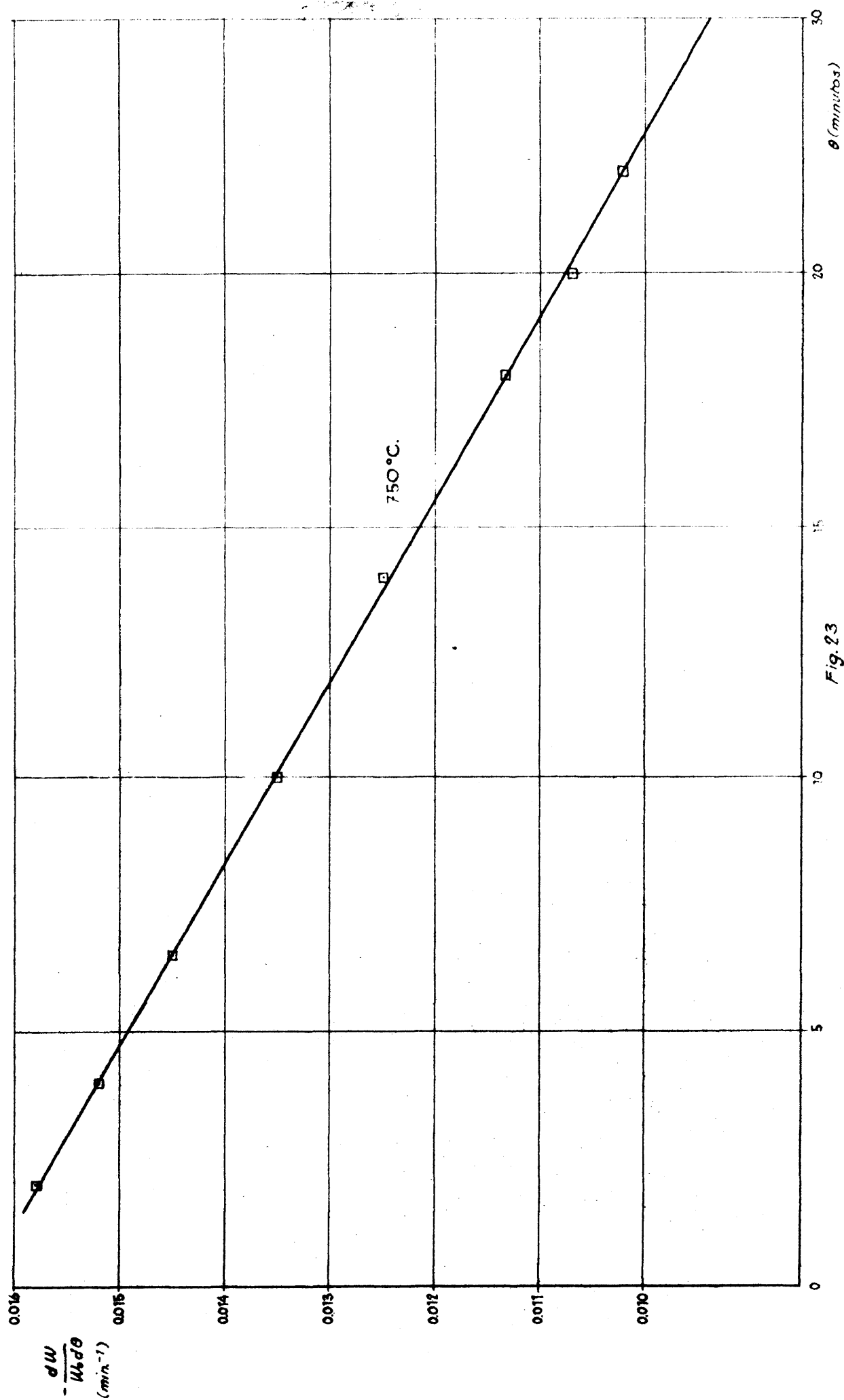


Fig. 23

Puesto que la variable tiempo no constituye una base adecuada para poder comparar las velocidades de reacción que se alcanzan en condiciones distintas, ya que para tiempos iguales el estado del lecho será diferente según esas condiciones y dado el mecanismo de reacción propuesto, acabado de indicar, se pensó que la magnitud W/W_0 , fracción del FeS inicial que en cada momento resta en el lecho, constituiría la base indicada para tal comparación, ya que tal magnitud, además de ser probablemente la variable de mayor influencia en la reacción, viene a representar un índice del espesor de la capa inerte que se forma alrededor de cada partícula de FeS y constituye una representación del estado del lecho en cada momento. Sobre esta base, pues, efectuaremos el estudio de las distintas variables sobre la velocidad de reacción.

B) Efecto de las distintas variables.

1) Efecto de la temperatura.--

En la figura 24, se han representado los ciclos A-1 á A-5, todos ellos verificados en idénticas condiciones de todas las variables, excepto de la temperatura.

Se apreciará que el efecto de la temperatura es considerable, teniendo lugar la reacción con mucha mayor velocidad a temperatura elevada.

A baja temperatura ($750^{\circ}C$), es notable la relación lineal que existe entre la velocidad y el tiempo (fig. 23) o entre ésta y la fracción de FeS que resta en el lecho (fig. 24).

Ya desde $800^{\circ}C$ la desviación de la relación lineal indicada, empieza a ser considerable.

Obsérvese también que a temperaturas elevadas, a partir de valores de W/W_0 aproximadamente igual a 0,35, la velo-

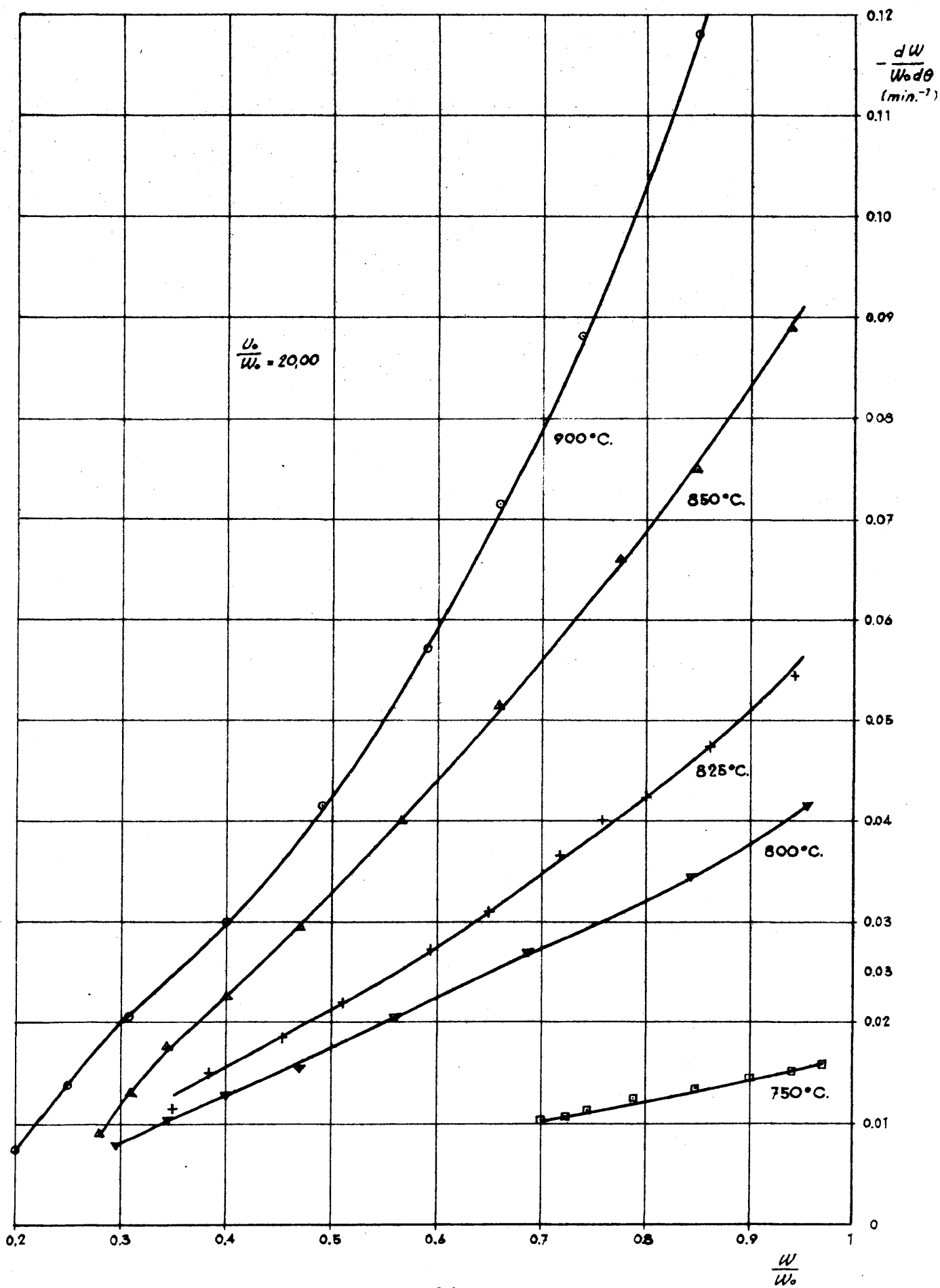


Fig. 24

cidad de reacción empieza a decrecer con mayor rapidez. Tal vez, a partir de ese momento, la capa de Fe_3O_4 que se forma alrededor de las partículas de FeS , sea suficientemente gruesa y compacta para determinar una resistencia considerable a la difusión de los gases reaccionantes y se produzca una variación del proceso parcial controlante de la velocidad total. El ciclo de 750°C no se prolongó suficientemente para poner de manifiesto tal circunstancia. Este decrecimiento final de la velocidad de reacción explicará la pequeña cantidad de azufre residual que prácticamente resulta imposible de eliminar por mucho que se prolongue la reacción. Si ésta se detiene (velocidad nula) antes de agotarse el FeS , habrá que atribuirlo a que éste queda completamente bloqueado por la capa de Fe_3O_4 y por lo tanto, inasequible para la reacción.

2) Efecto del exceso de oxidante.-

En la figura 25, se han representado cuatro ciclos realizados con distintas relaciones iniciales $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}$, U_0/w_0 , manteniendo constantes el resto de las variables (temperatura, presión, velocidad de gas, etc.) con objeto de apreciar la influencia de los diferentes excesos de oxidante. Se observa claramente que la velocidad es tanto mayor cuanto más elevado es el valor de aquella relación. Al principio, para valores de aquella razón comprendidos entre 20 y 10, la diferencia de velocidad llega a alcanzar hasta un 40%. Estas diferencias, disminuyen a medida que los ciclos progresan y finalmente, para valores de w/w_0 aproximadamente iguales a 0,30, aquellas prácticamente se igualan. En la figura 26, hemos representado los mismos cuatro ciclos pero de forma diferente. Se ha tomado como abscisas la razón del exceso estequiométrico U/w . Puede observarse, que al principio de los ciclos, las diferencias entre los valores iniciales de U/w son mucho más pequeñas

REACCION ENTRE FeS y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE A $\frac{U}{W_0}$

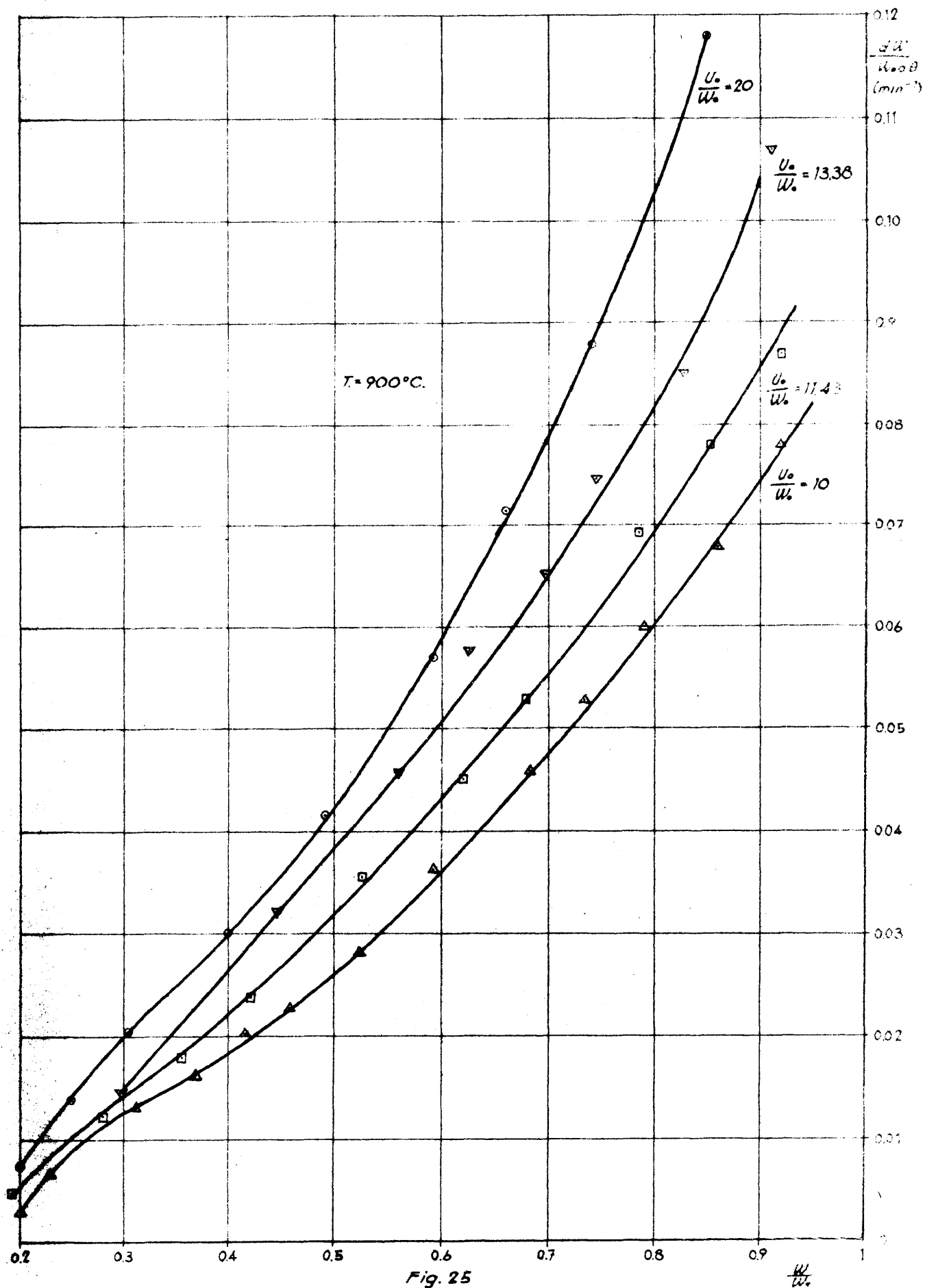


Fig. 25

REACCION ENTRE FeS y Fe_2O_3

$-\frac{dW}{W \cdot d\theta}$ FRENTE A $\frac{U}{W}$

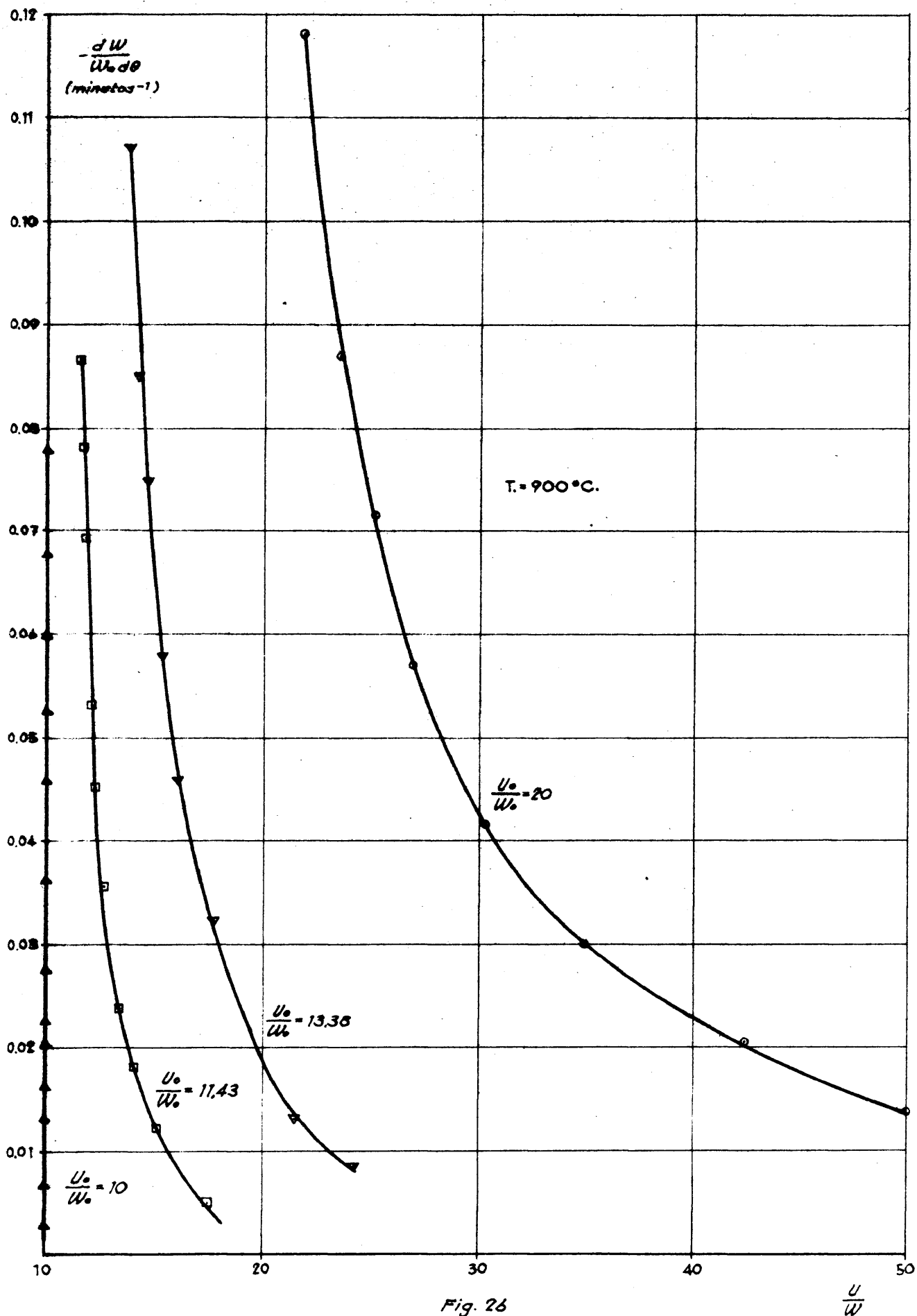


Fig. 26

que al final de los mismos, mientras que las velocidades, que al principio son bastante diferentes, según vimos, luego se igualan. Esto quiere decir, que si la concentración ^{de partículas} de Fe_2O_3 alrededor de las partículas de FeS tuviera efecto apreciable sobre la velocidad instantánea de reacción, sería de esperar que esa diferencia de velocidades se agudizase al crecer las diferencias en U/W , mientras que la experiencia dice lo contrario.

También de las figuras 25 y 26 deducimos la siguiente conclusión: puesto que las velocidades se igualan para un valor de aproximadamente igual a 0,015-0,020 y este valor de $-dW/W_0 d\theta$ se alcanza en el ciclo A-8 ($U_0/W_0 = 11,43$) cuando la relación U/W vale 13-15, y los otros dos ciclos (A-7 y A-1) ($U_0/W_0 = 13,38$ y $U_0/W_0 = 20$, respectivamente) empiezan con valores de U/W superiores a esta cifra, puede asegurarse que para los mismos valores de W/W_0 , las velocidades son diferentes, luego llegan a igualarse y permanecerán prácticamente iguales en un momento en que la relación U/W es igual o superior a 15-20. Es decir, que el efecto de la concentración de Fe_2O_3 sobre la velocidad de reacción, será prácticamente despreciable en todos los puntos de un ciclo en tanto que la cantidad de Fe_2O_3 supere dos veces a la estequiométrica.

Como todos los ciclos que utilizamos para intentar la deducción de una ecuación empírica de velocidad se hacen con excesos iniciales del 100%, es decir, con valores iniciales $U/W = 20$, consideramos despreciable la influencia de la concentración de Fe_2O_3 .

3) Efecto de la naturaleza del oxidante.

En la figura 27 se han representado los ciclos A-1 y A-6 realizados ambos manteniendo constantes todas las varia-

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3

- Ciclo A-1 Fe_2O_3 procedente de pirritas
- Ciclo A-6 Fe_2O_3 "Finos Aragón"

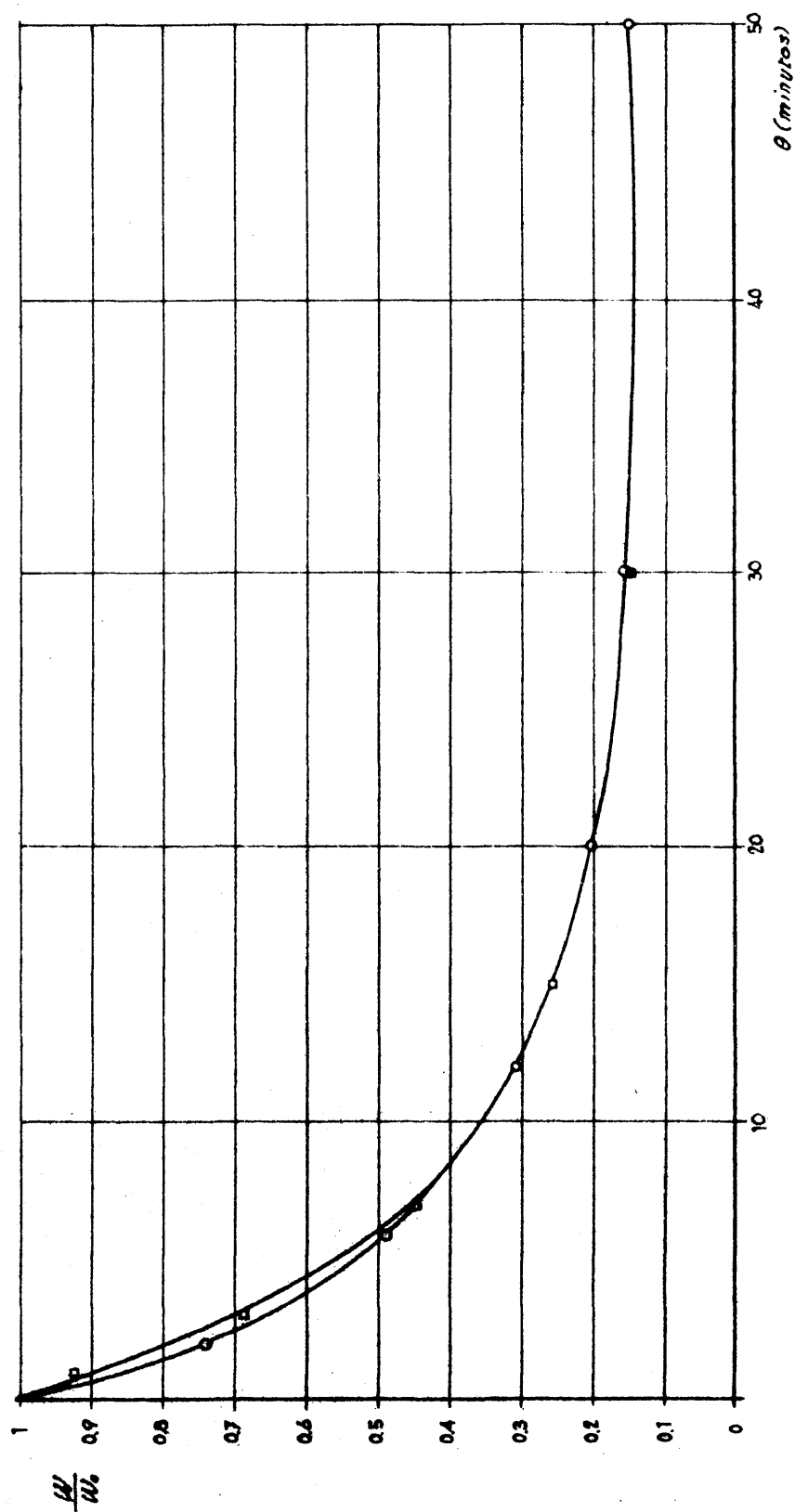


Fig. 27

bles pero utilizando óxidos de naturaleza diferente. Se observa que la coincidencia es casi perfecta demostrando que la diferente naturaleza del óxido no influye sobre la reacción. La pequeña diferencia que se observa al principio de los ciclos, podría atribuirse a que, como las condiciones de fluidificación son distintas, hubo que utilizar velocidades de gas algo diferentes. El ciclo A-1 realizado con óxido procedente de pirritas con una velocidad superficial de gas de 0,1328 m/seg., viene por debajo del ciclo A-6 realizado con óxido férrico - "Finos Aragón" con una velocidad de gas de 0,0790 m/seg. La mayor velocidad haría que el espesor de la película gaseosa en torno a las partículas fuera menor en un caso que en otro explicándose de esta forma la pequeña diferencia a que hemos aludido.

4) Efecto de la velocidad superficial del gas.--

En la mencionada figura 27, la perfecta coincidencia que se observa a poco de empezar los ciclos, parece indicar que el efecto de la velocidad superficial del gas no tiene una influencia apreciable, por lo menos para velocidades de gas tan próximas como las utilizadas.

5) Efecto de la presión.--

El aparato utilizado en nuestras experiencias no es adecuado para llevar a cabo ensayos a presiones superiores a la atmosférica, por lo cual no nos ha sido posible estudiar el efecto de la presión sobre la velocidad de reacción. Circunstancia que lamentamos pues dado el papel que juega el SO_2 en el mecanismo de reacción anteriormente propuesto, es de esperar que se deje sentir la influencia de la presión de SO_2 , presumimos que en el sentido de elevar la velocidad total del proceso.

6) Efecto del tamaño de partículas.

En el proceso que estudiamos, tanto el tamaño de las partículas como la velocidad del gas de fluidificación, vienen fijados por las condiciones de fluidificación, dentro de un margen no muy amplio. Las experiencias fueron realizadas con velocidad de gas y tamaño de partículas óptimas. Tampoco pudimos estudiar el efecto de esta variable, estudio que recomendamos pues lo consideramos de interés dado el mecanismo propuesto con intervención de la difusión gaseosa a través de la capa externa de cada partícula.

C) Deducción de una ecuación empírica de velocidad.

Tras nuestras experiencias poniendo de manifiesto la independencia de la velocidad de la reacción en estudio de la concentración de Fe_2O_3 en tanto ésta rebasa un límite definido (2 veces la cantidad estequiométrica) y teniendo en cuenta los resultados de algunas investigaciones que precedieron a ésta (18), aparecía como más apropiada para representar la velocidad de reacción en estudio, la siguiente ecuación

$$-\frac{d[\text{FeS}]}{dt} = K [\text{FeS}]^m \quad (\text{III})$$

Si expresamos la concentración de FeS como fracción de la cantidad inicial y llamando, como hasta ahora, $W_0 = \text{FeS inicial}$ y $W = \text{FeS en cualquier momento}$, se podrá escribir

$$-\frac{dW}{W_0 dt} = K \left(\frac{W}{W_0} \right)^m \quad (\text{IV})$$

ecuación acorde con la hipótesis esbozada sobre el transcurso de esta reacción en las dos fases representadas por las expresiones (I) y (II), ya que, según hemos dicho, W/W_0 viene a representar la magnitud de la capa interna de Fe_3O_4 , que se forma alrededor de las partículas de FeS y a cuyo través deben difundirse SO_2 y vapores de

azufre.

De (IV), aplicando logaritmos, se deduce

$$\ln \left(- \frac{dw}{w_0 \, dt} \right) = \ln K + n \ln \left(\frac{w}{w_0} \right) \quad (V)$$

expresión que nos dice que de ser acertada la ecuación propuesta debe existir una relación lineal entre los logaritmos de la velocidad y de la fracción residual de FeS. Efectuando esta representación, que equivale a repetir la representación de la figura 24 en papel doble logarítmico, resulta la figura 28. De acuerdo con lo enunciado por la ecuación (V), resultan sensiblemente rectas a todas las temperaturas. (Únicamente al final de los ciclos, parecen desviarse un poco las rectas de los puntos experimentales, pero dado que estos últimos son los susceptibles de mayor error experimental y que al llegar a ellos la reacción está prácticamente terminada, no los hemos tomado en consideración). Aunque estas rectas tienen distintas pendientes y ordenadas en el origen, aquélla y ésta crecen de modo regular con la temperatura.

En la figura 29 se han representado los valores de estas pendientes frente a las temperaturas absolutas, encontrándose que dentro del error experimental, los distintos puntos quedan alineados en una recta, cuya ecuación se deduce y resulta ser

$$n = 0,00413 \, T - 3,04 \quad (VI)$$

En cuanto a los valores de K, de acuerdo con la ecuación (V), vendrán dados por los valores de $-dw/w_0 \, dt$ para $w/w_0 = 1$ y pueden leerse en la figura 28. Recordando que la constante de la velocidad de reacción es una función exponencial de la temperatura, expresable por la ecuación de Arrhenius

$$K = C \, e^{-\Delta E^* / RT} \quad (VII)$$

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE A W/W_0

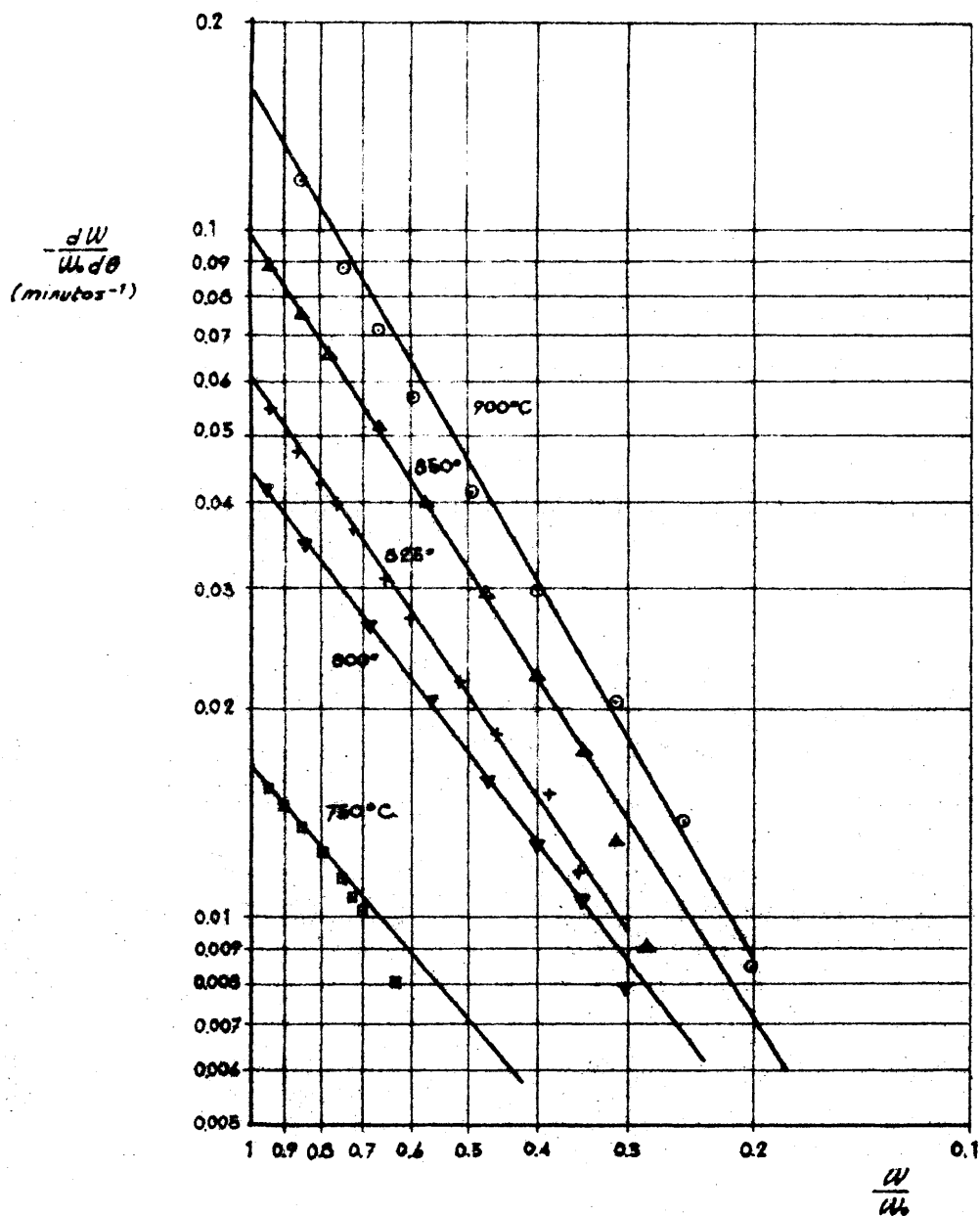


Fig. 28

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
ORDEN DE REACCION FRENTE A TEMPERATURA

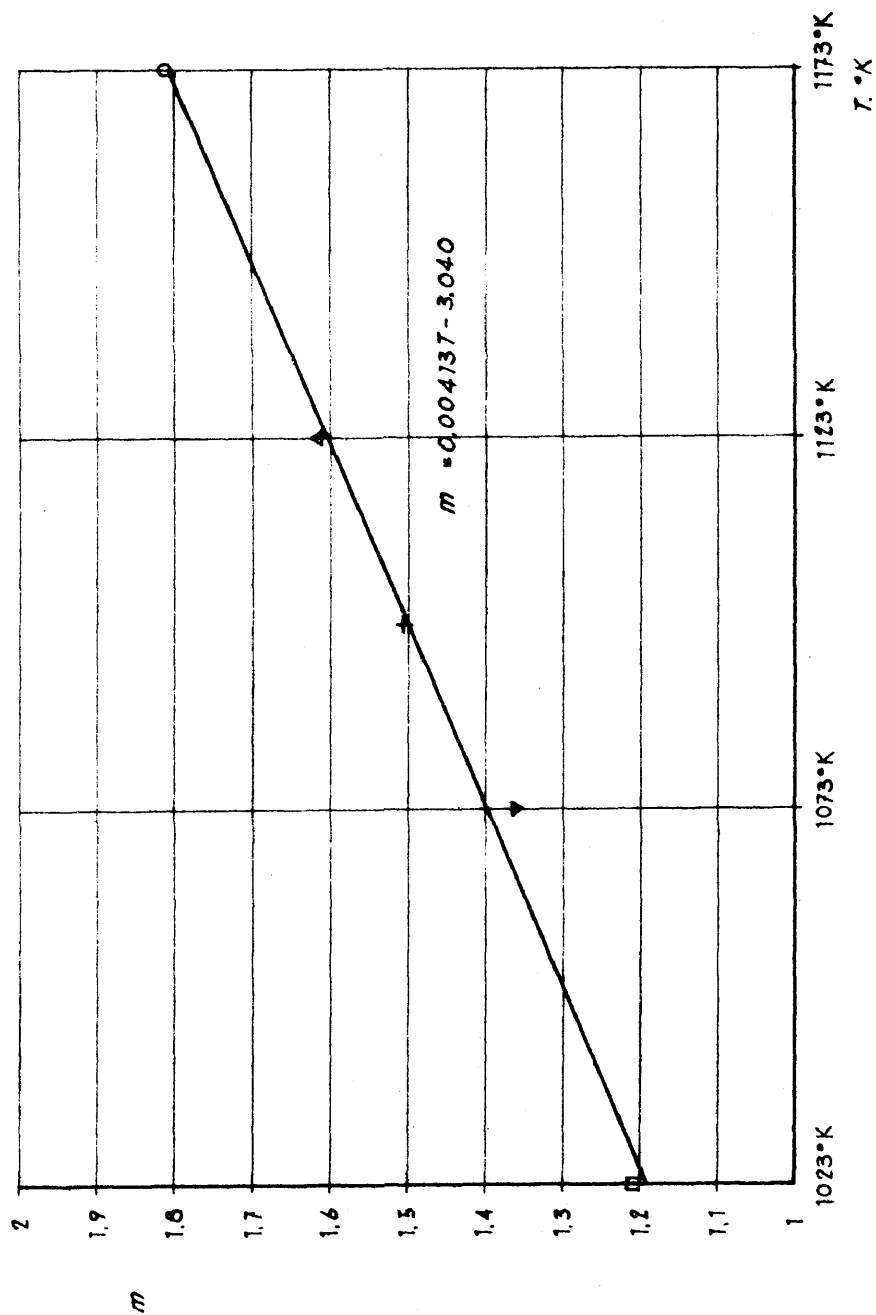


Fig. 29

es decir,

$$\ln K = \ln C - \Delta E^*/RT \quad (\text{VIII})$$

representamos en la figura 30 dichos valores de K frente a $1/T$ en papel semilogarítmico. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, también los distintos valores quedaron alineados, dentro del margen de error experimental, en una recta, de cuya ordenada en el origen y pendiente, podremos deducir los valores de C y ΔE^* de la ecuación (VII). Se han calculado estos valores, tanto gráficamente como por el método de promedios y mínimos cuadrados (Apéndice, pág. 145), encontrándose valores aproximadamente coincidentes: $\Delta E^* = 36400$ Kcal/mol-Kg. y $C = 1,07 \cdot 10^6 \text{ min.}^{-1}$ o sea que

$$K = 1,07 \cdot 10^6 e^{-36400/RT} \quad (\text{IX})$$

De (IV), (VI) y (IX) deducimos finalmente

$$-\frac{dw}{w_0 - w} = 1,07 \cdot 10^6 e^{-36400/RT} \left(\frac{w}{w_0} \right)^{0,00413 T - 3,04} \quad (\text{X})$$

Esta ecuación empírica nos expresa la velocidad de reacción en función de la fracción de FeS que resta en el lecho en cada momento durante un ciclo. Se cumplirá con aproximación aceptable siempre que se encuentre presente un exceso apreciable de Fe_2O_3 (superior a dos veces la cantidad estequiométrica) y para una presión total de aproximadamente 1 atm.

El valor de la energía de activación deducido de (IX), es de 36400 kcal/mol-Kg

Integrando la ecuación (IV) resulta :

$$(w_0/w)^{n-1} = 1 + K (n-1) \theta \quad (\text{XI})$$

En las figuras 31, 32, 33, 34 y 35, se han representado

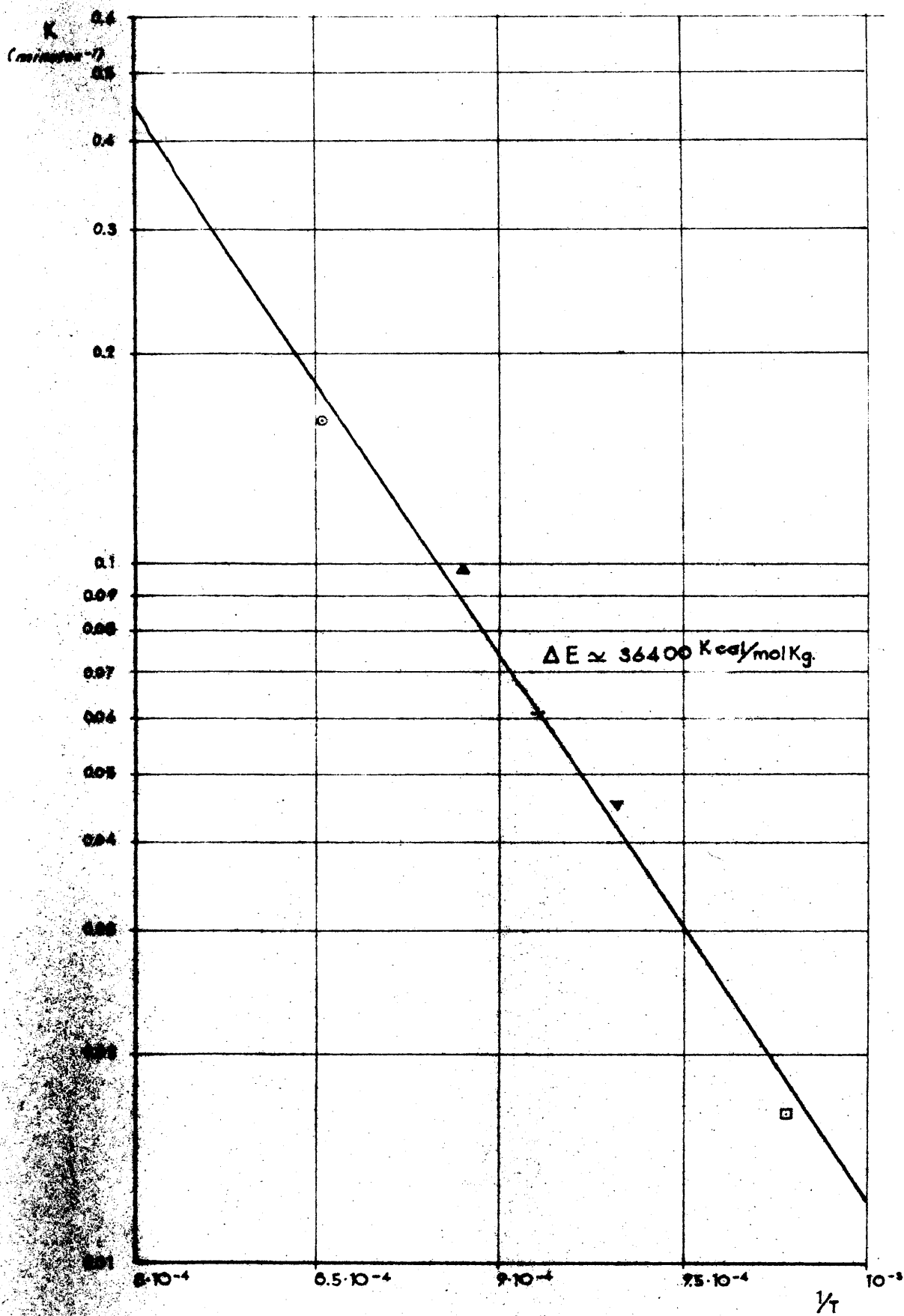
REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3 $\log K$ frente a $1/T$ 

Fig. 30

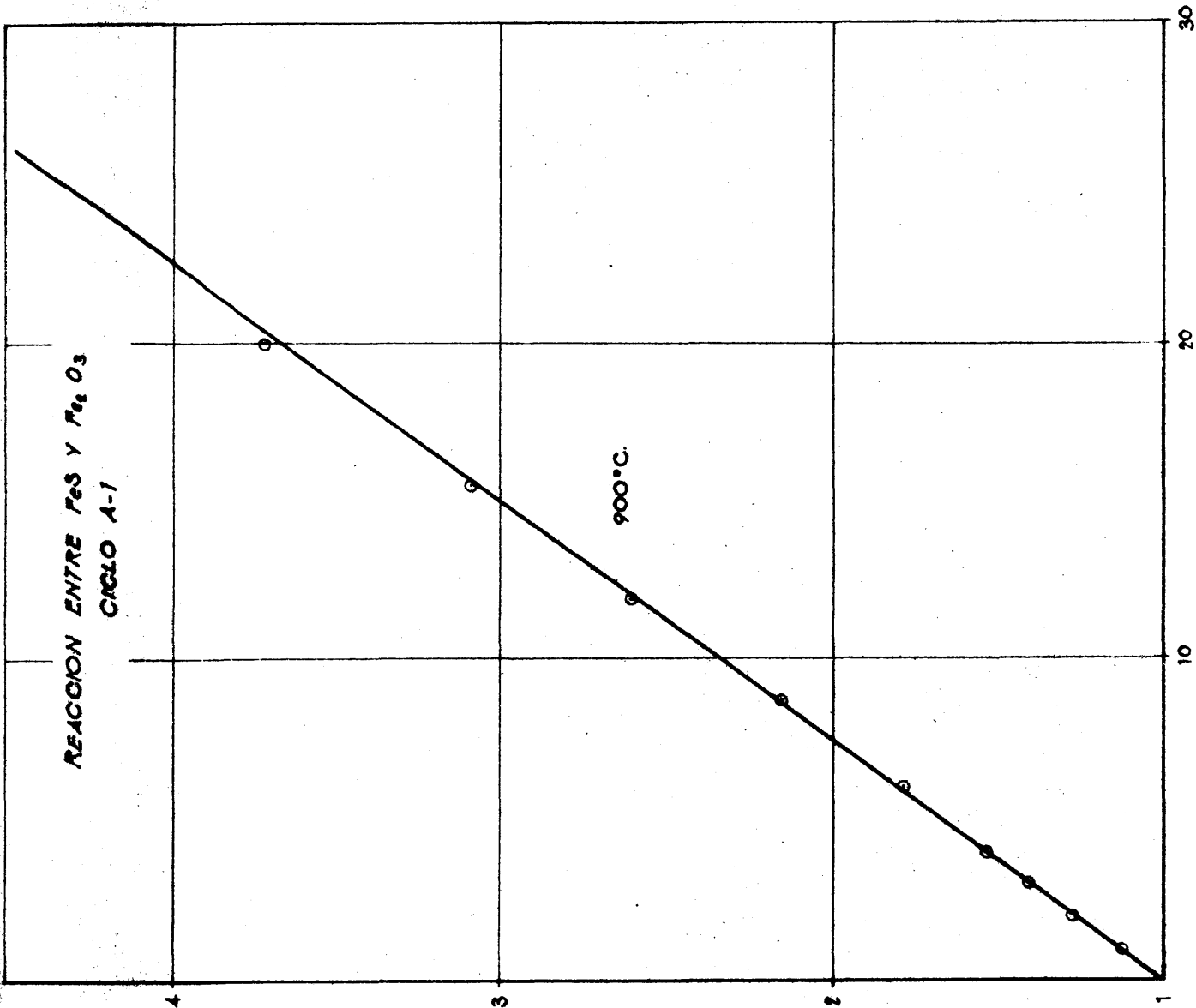
$\left(\frac{W_0}{W}\right)^{0.815}$

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-1

900°C.

θ (minutos)

Fig. 31



REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-2

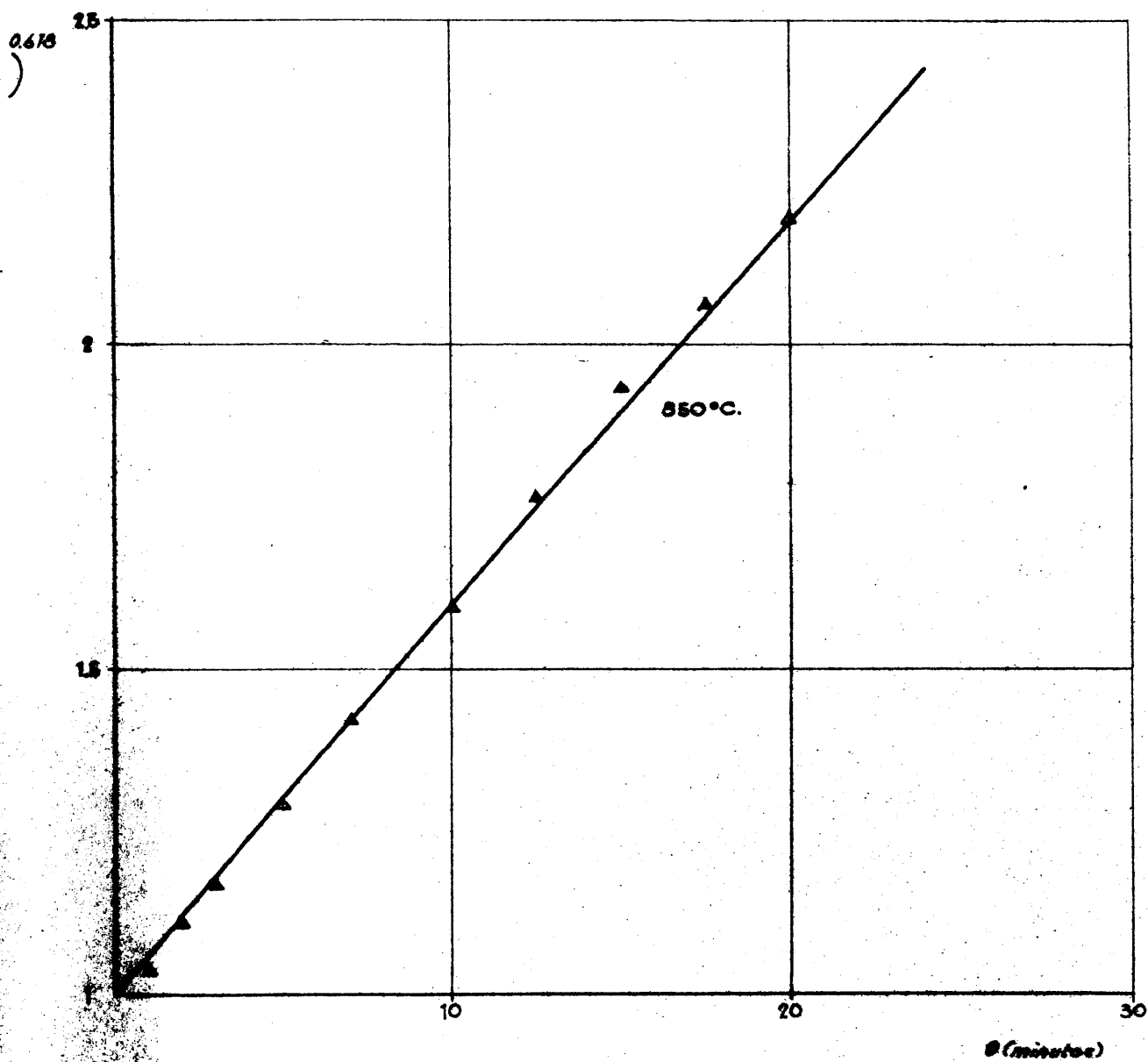


Fig. 32

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-3

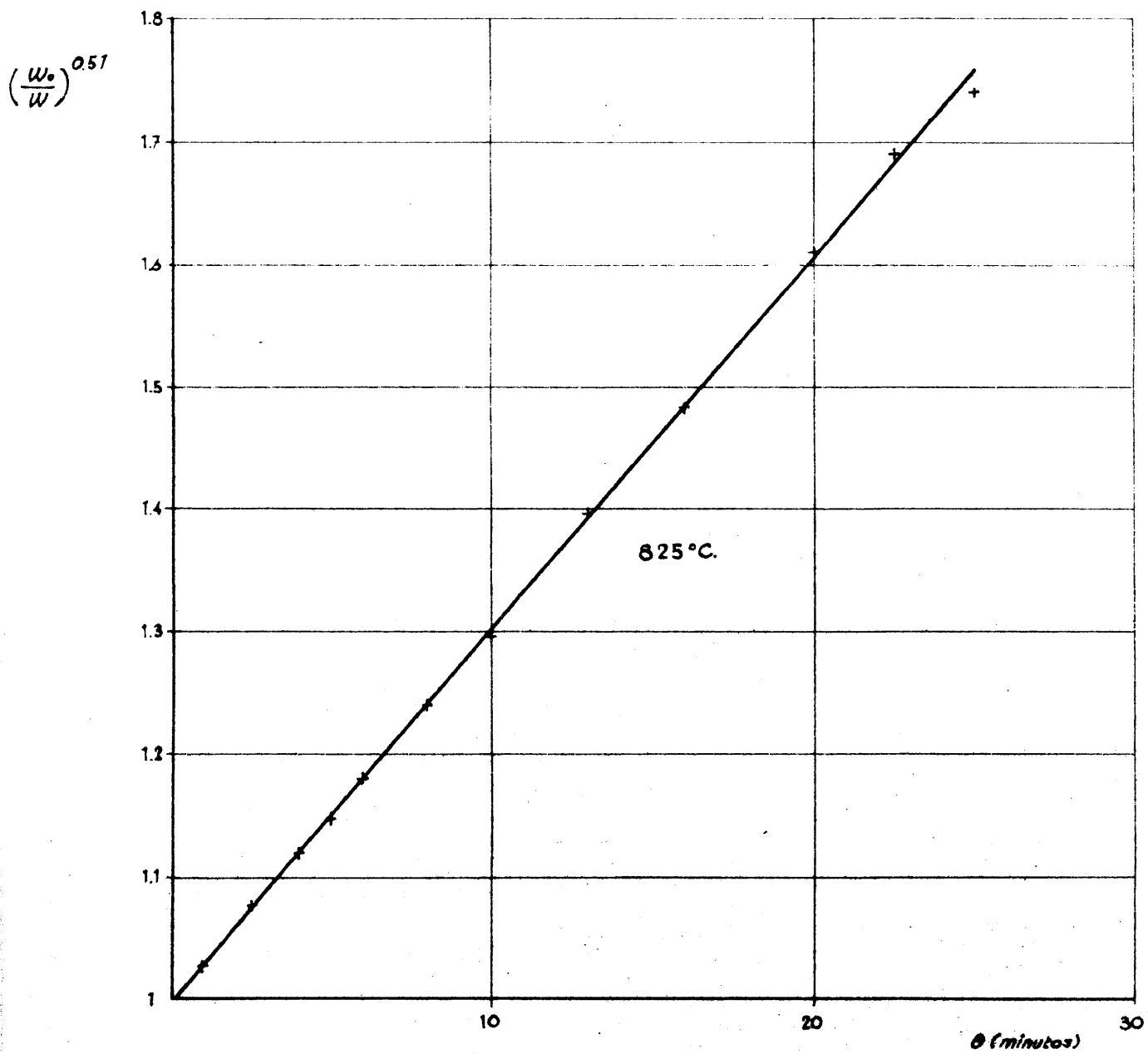


Fig. 33

REACCION ENTRE FeS y Fe_2O_3
CICLO A-4

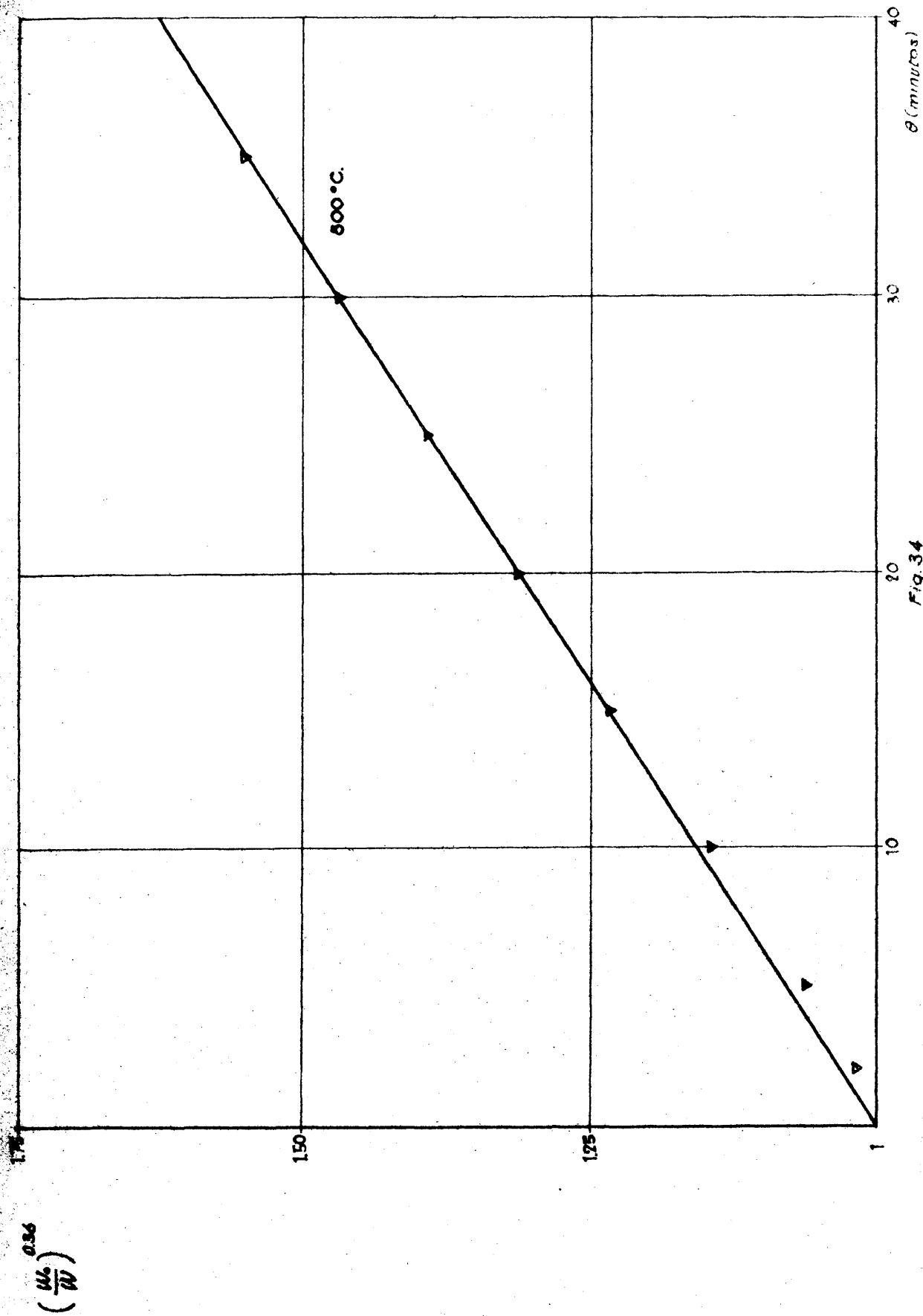


Fig. 34

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
CICLO A-5

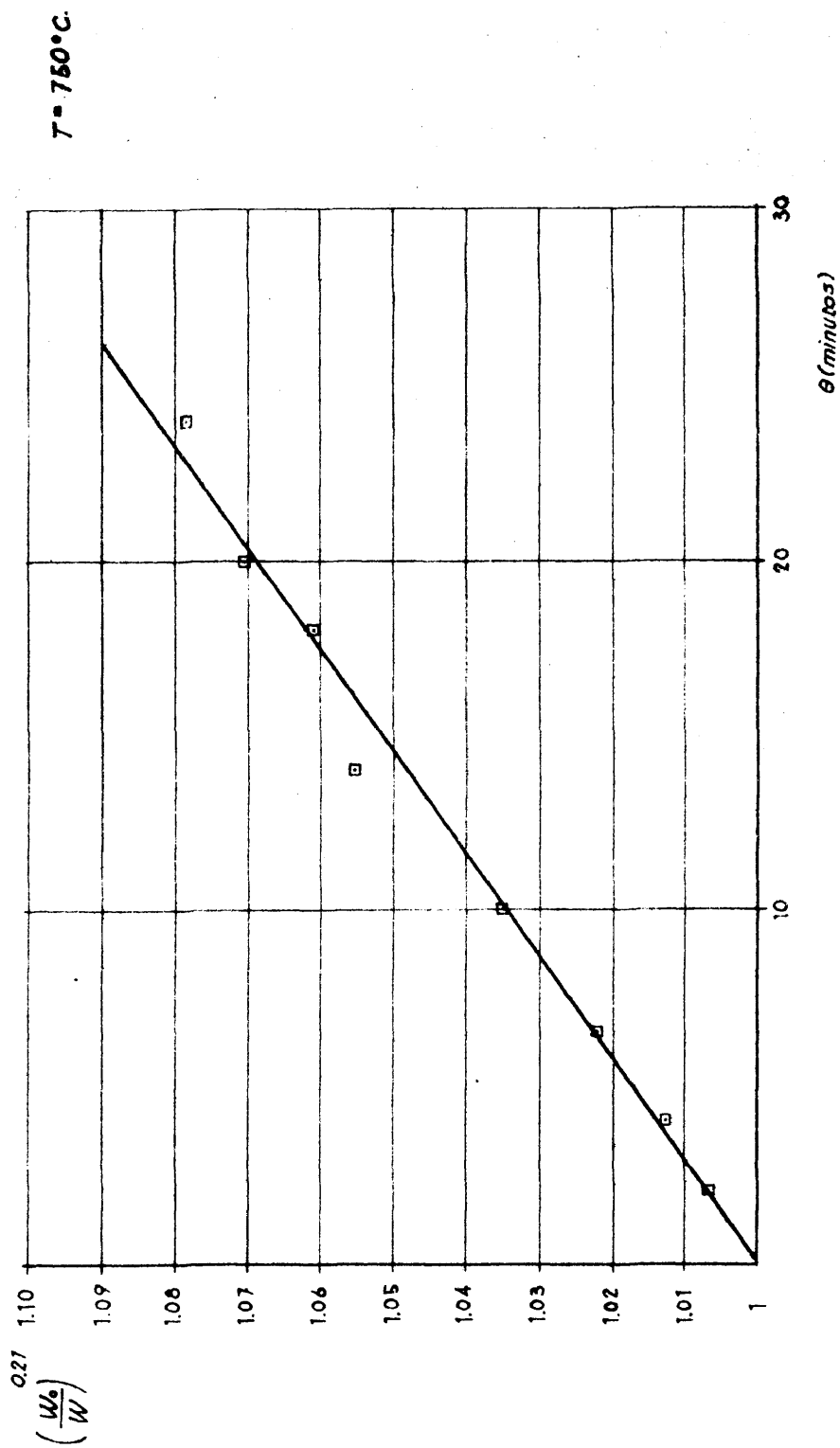


Fig. 35

$(W_0/W)^{n-1}$ frente a θ (en minutos), utilizando el valor de n que corresponde a cada temperatura para los ciclos A-1, A-2, A-3, A-4, y A-5, obteniéndose sendas rectas, de cuyas pendientes se deduce nuevamente los valores correctos de K antes indicados.

Finalmente, mediante (X) se calculan los valores teóricos de W/W_0 y se comparan con los experimentales en la figura - 36, encontrándose concordancia aceptable, con desviaciones extremas en los puntos que corresponden precisamente al periodo final de los ciclos, sujetos al máximo error experimental y ya en esa zona en que parece probable un cambio fundamental del mecanismo de reacción, según indicamos.

Ensayando otro método de aproximación, en la figura 37 se ha representado en papel logarítmico los valores de la velocidad de reacción, $-dW/W_0 \cdot d\theta$, frente a U/W para los ciclos A-1 a A-5, realizados manteniendo constantes todas las variables a excepción de la temperatura. En la figura 38 se ha representado, también en papel logarítmico, los valores de $-dW/W_0 \cdot d\theta$ frente a U/W para los ciclos A-1, A-7, A-8, y A-9 realizados variando la relación U_0/W_0 , a temperatura constante. En ambos casos los datos se ajustan bastante bien a rectas, lo que indica que podrían representarse bastante aproximadamente por la ecuación

$$-\frac{dW}{W_0 \cdot d\theta} = K \left(\frac{U}{W} \right)^m \quad (XII)$$

De esta ecuación se podría intentar deducir los valores de K y m , siguiendo un camino similar al anteriormente indicado e intentar deducir su relación con la razón inicial U_0/W_0 . Sin embargo, no se ha considerado justificado tal intento dada la poca influencia del exceso U/W a partir de un cierto valor y la mayor sencillez de la ecuación (IV).

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3

VALORES CALCULADOS FRENTE A LOS EXPERIMENTALES

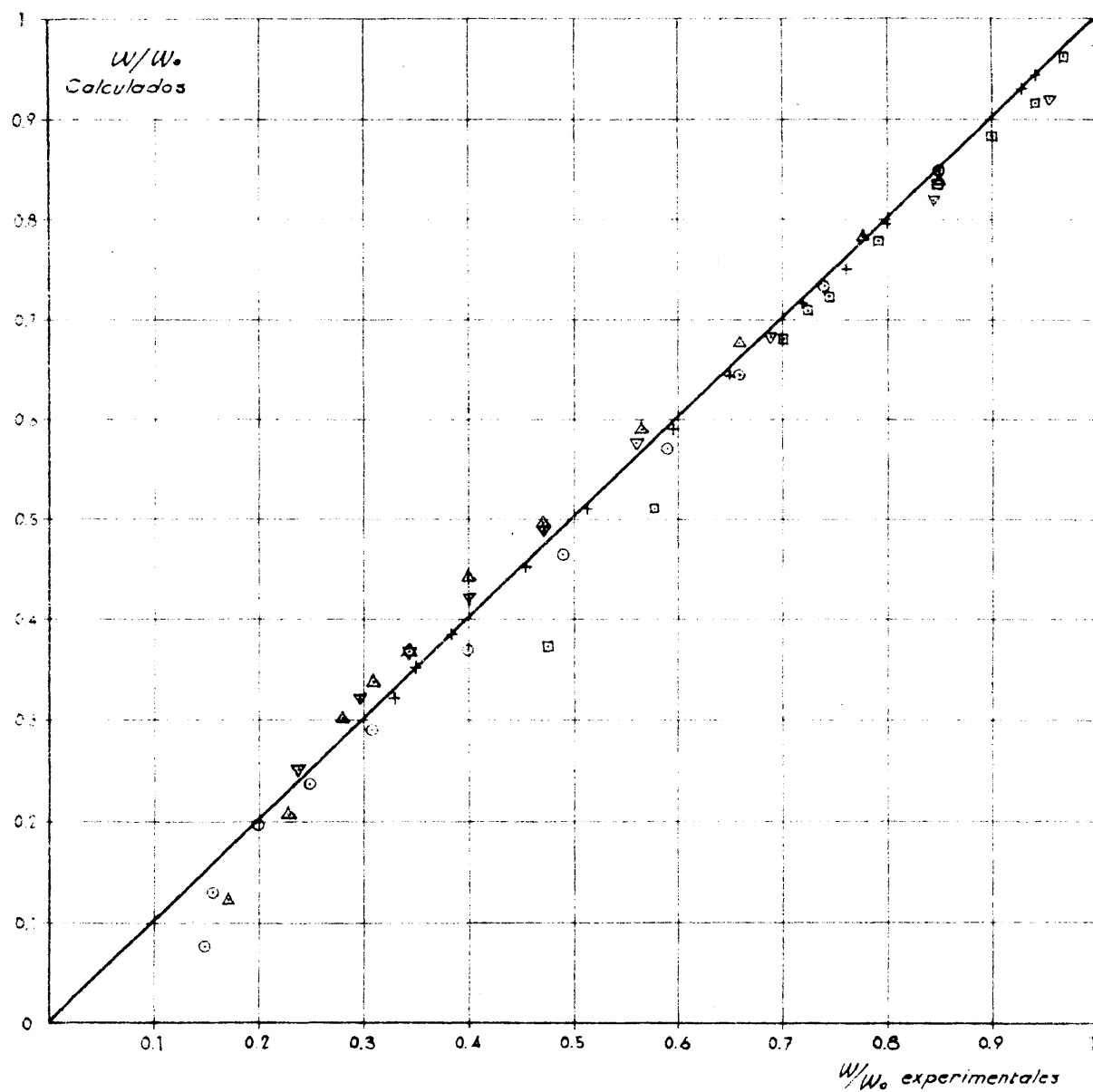


Fig. 36

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3
T. VARIABLE

$$\frac{U_0}{W_0} = 20$$

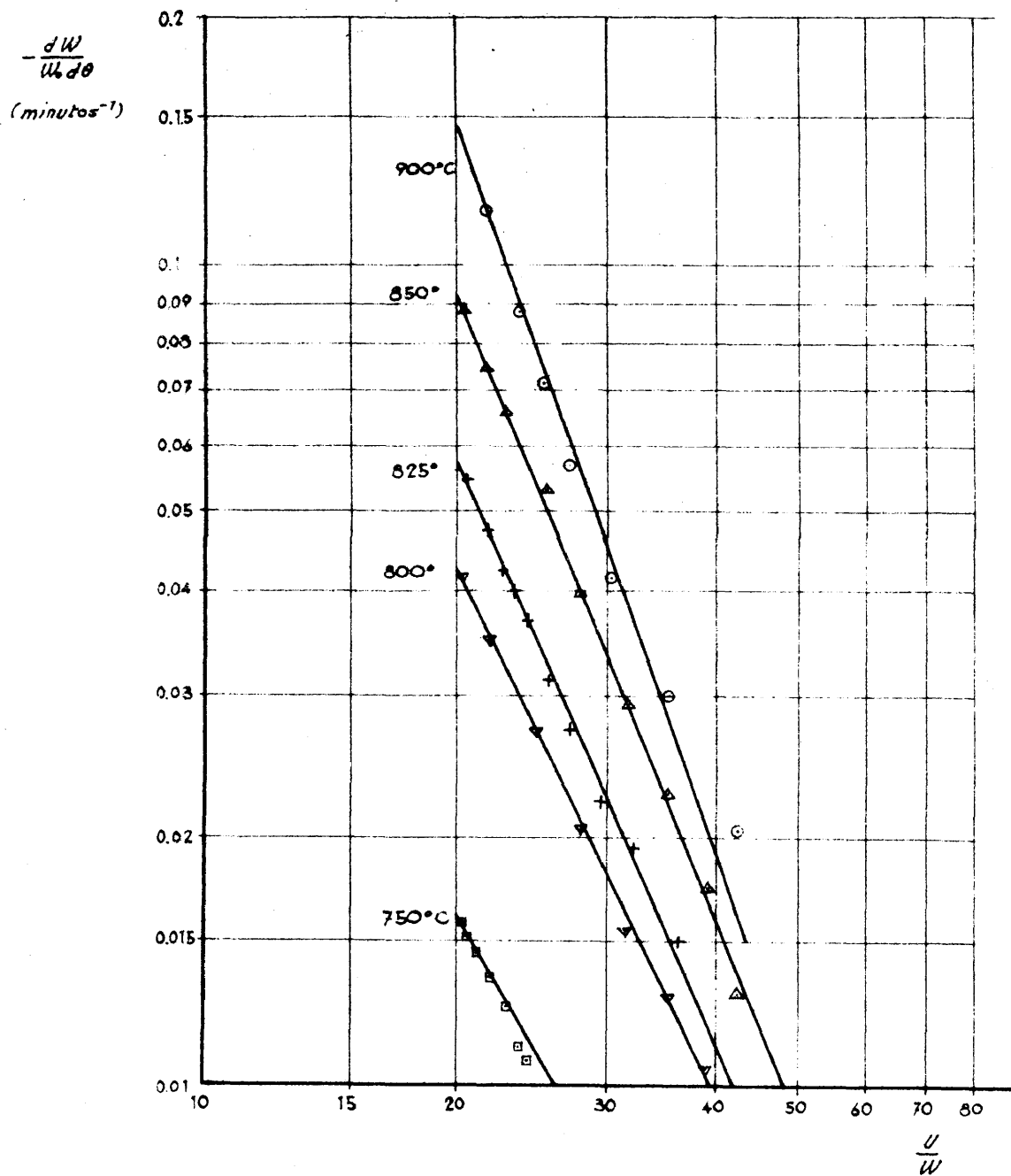


Fig. 37

REACCION ENTRE FeS y Fe_2O_3

$\frac{U_0}{W_0}$ VARIABLE

$T = 900^\circ\text{C.}$

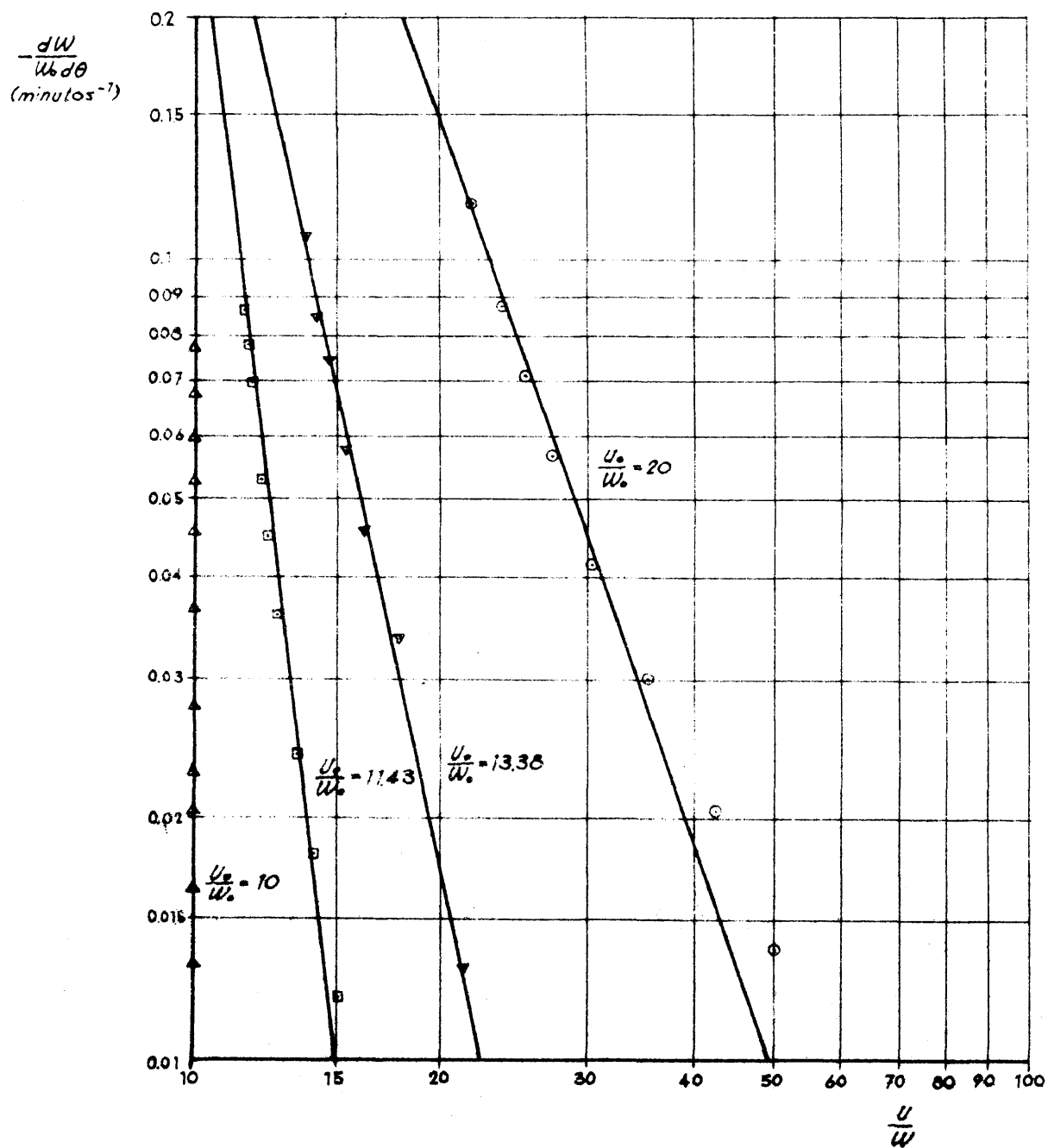


Fig. 38

PORTE II: OXIDACION DE PIRITAS

A) Consideraciones generales

También ahora las pendientes de las curvas de las figuras 12 á 17, en cualquier punto, representan la velocidad de reacción de oxidación de piritas con Fe_2O_3 , en el punto en cuestión. En las figuras 39 á 42 se han representado los valores de dichas pendientes o velocidades de reacción frente al tiempo para cada uno de los ciclos B-1 á B-4. En todas ellas podrá apreciarse que, tras un periodo inicial, de duración creciente al disminuir la temperatura en que la velocidad permanece prácticamente constante, ésta desciende con el tiempo, siendo la rapidez de la disminución mayor que en el caso del FeS .

De modo semejante al caso del FeS , se escogió aquí la variable f (fracción del azufre inicial de la pirita que resta en el lecho en cada momento) como base más apropiada que el tiempo, para comparar los resultados experimentales.

B) Efecto de las distintas variables

1) Efecto de la temperatura.--

En la figura 43 se han representado los valores de la velocidad de reacción - $df/d\theta$, correspondientes a los ciclos A-1 á A-4 frente a f . Claramente se observan los dos periodos de reacción a que antes aludimos, uno de velocidad de reacción constante que se extiende hasta valores de f iguales o menores que 0,5, y otro de velocidad de reacción decreciente. También aquí se deja notar el efecto de la temperatura, como era de esperar, pero en mucho menor grado que en el caso del FeS . A medida que la pirita se agota la influencia de la temperatura se va difuminando hasta desaparecer por completo para valores de f iguales a 0,20 á 0,25.

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO B-1

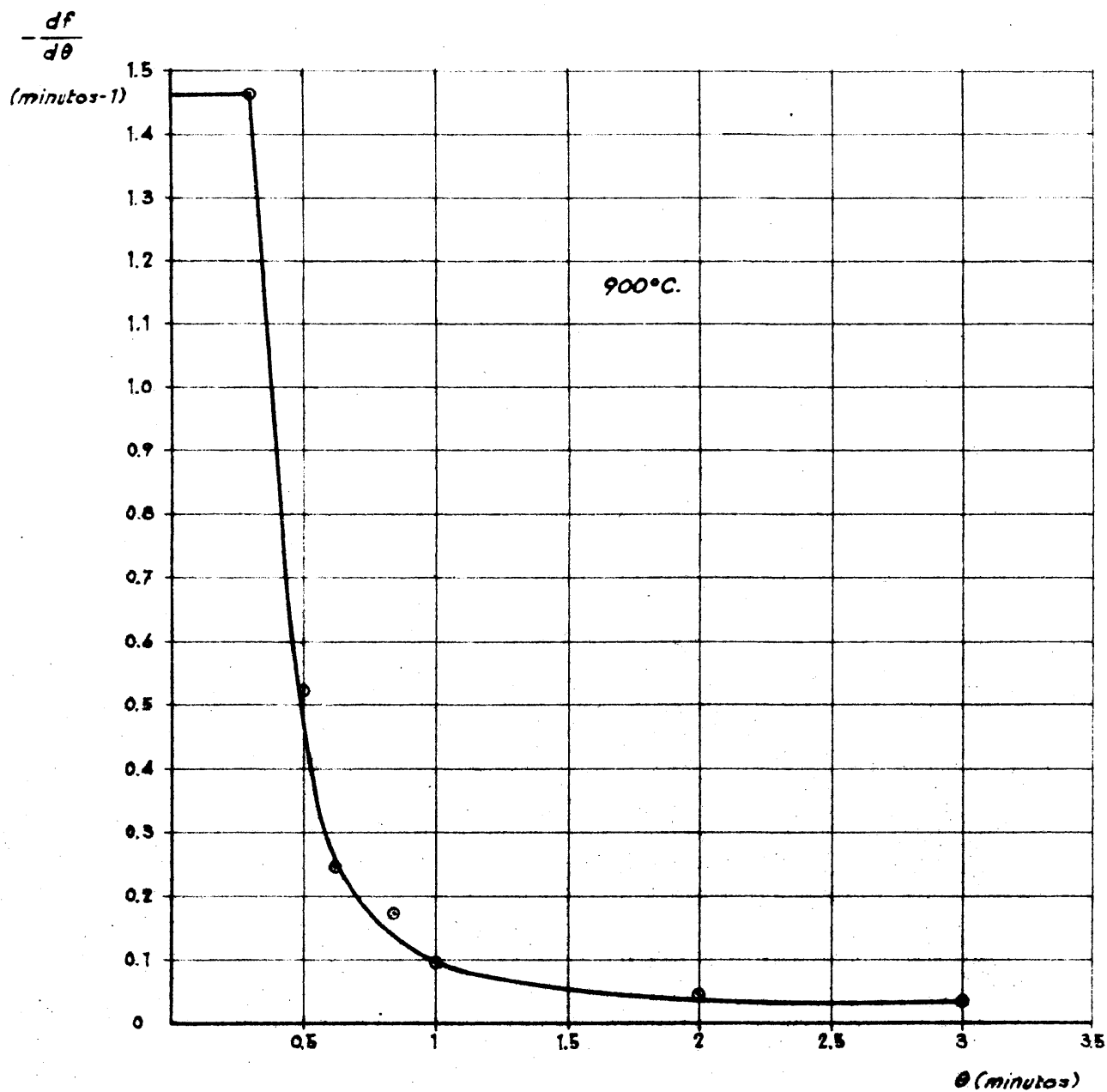


Fig. 39

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO B-2

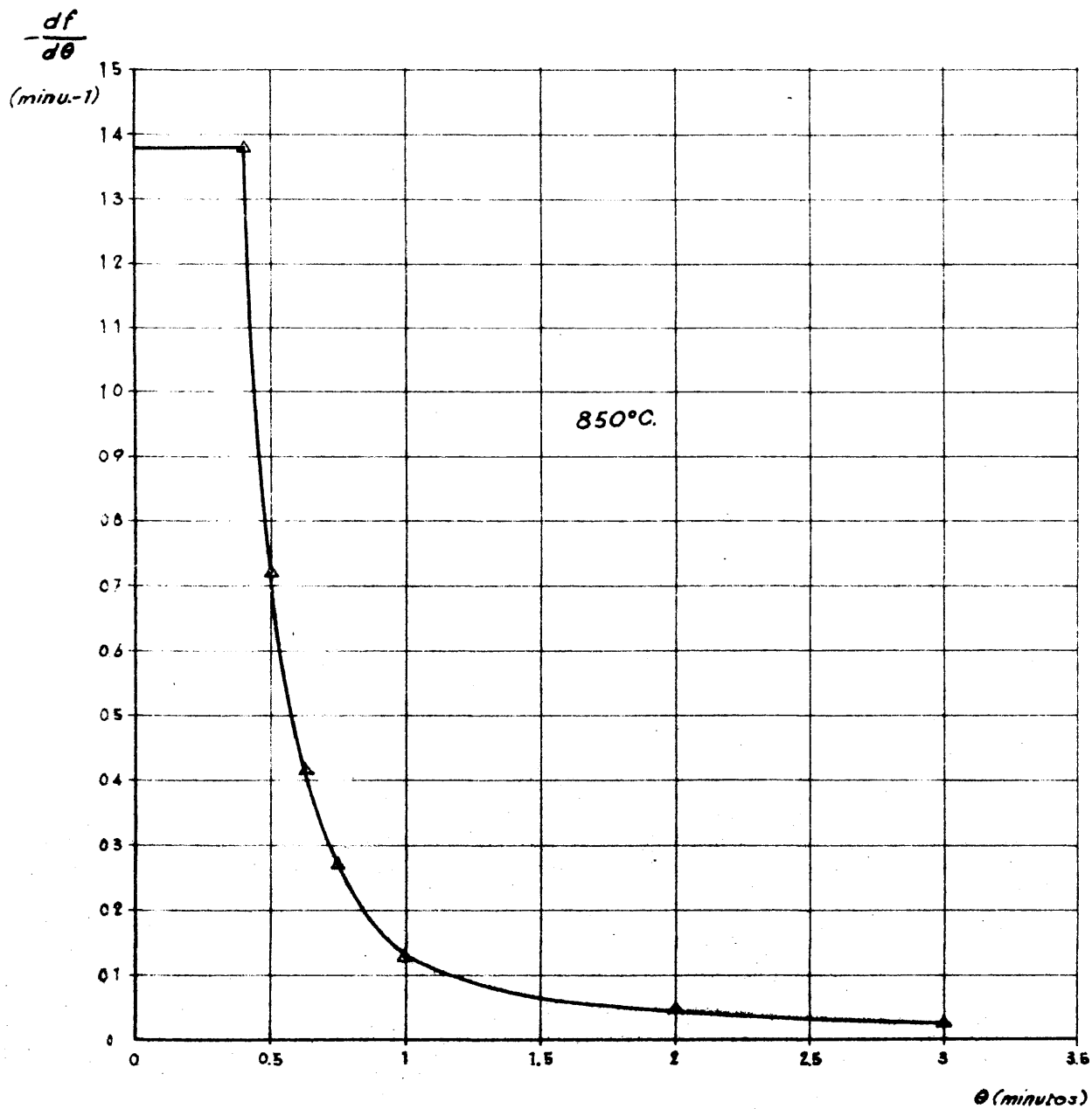


Fig. 40

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO B-3

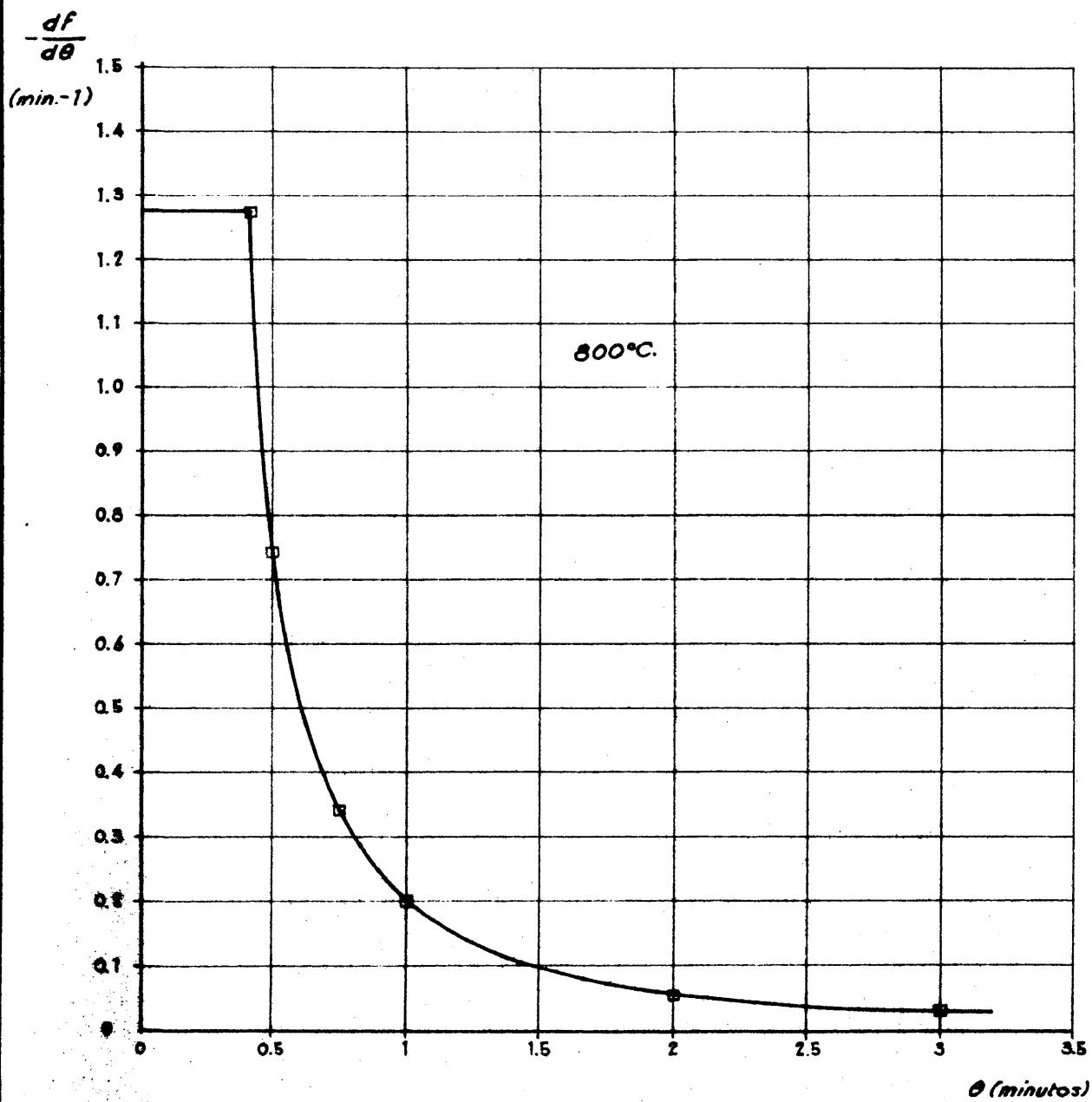


Fig. 41

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE AL TIEMPO
CICLO B-4

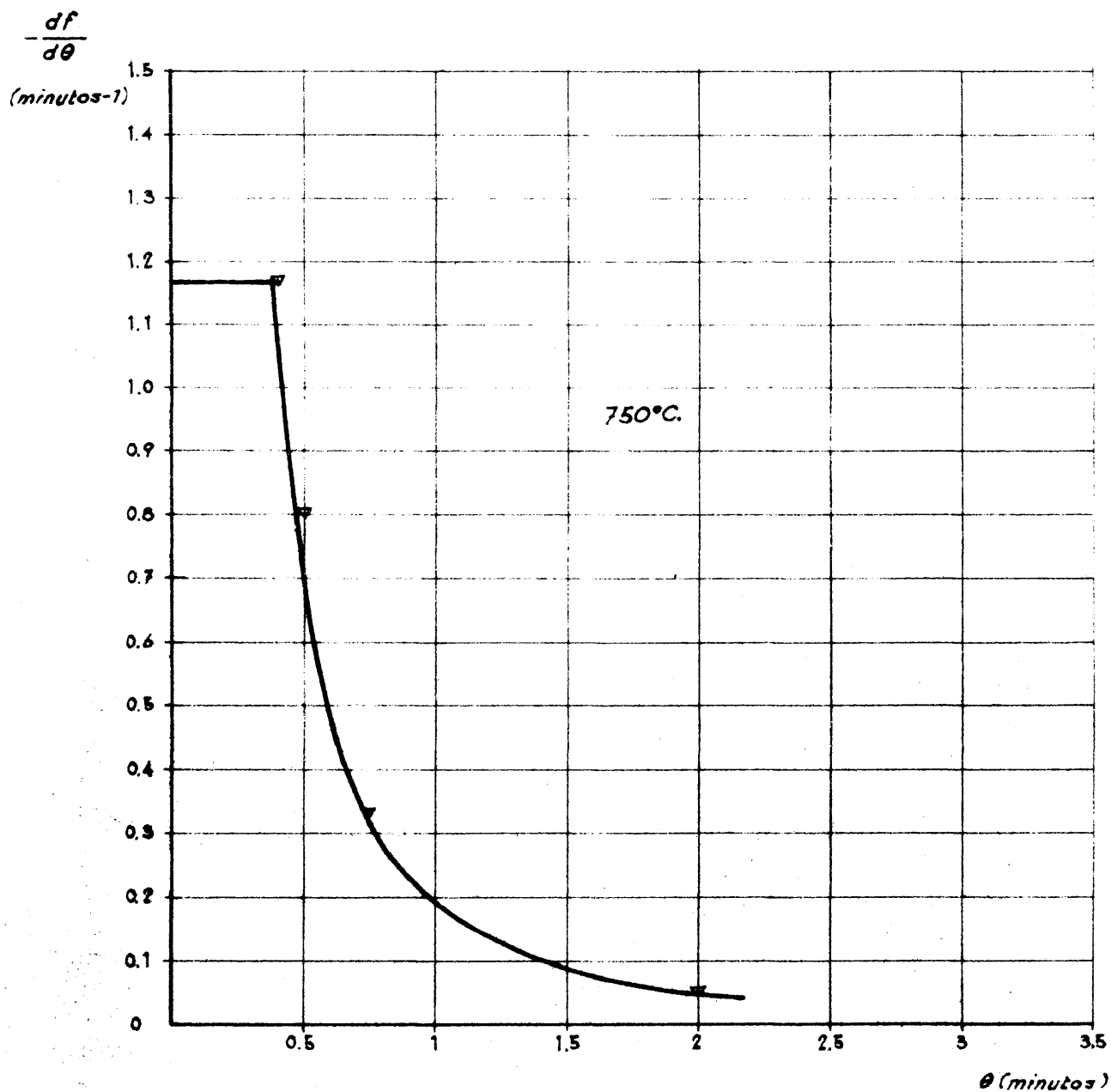


Fig. 42

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE A f

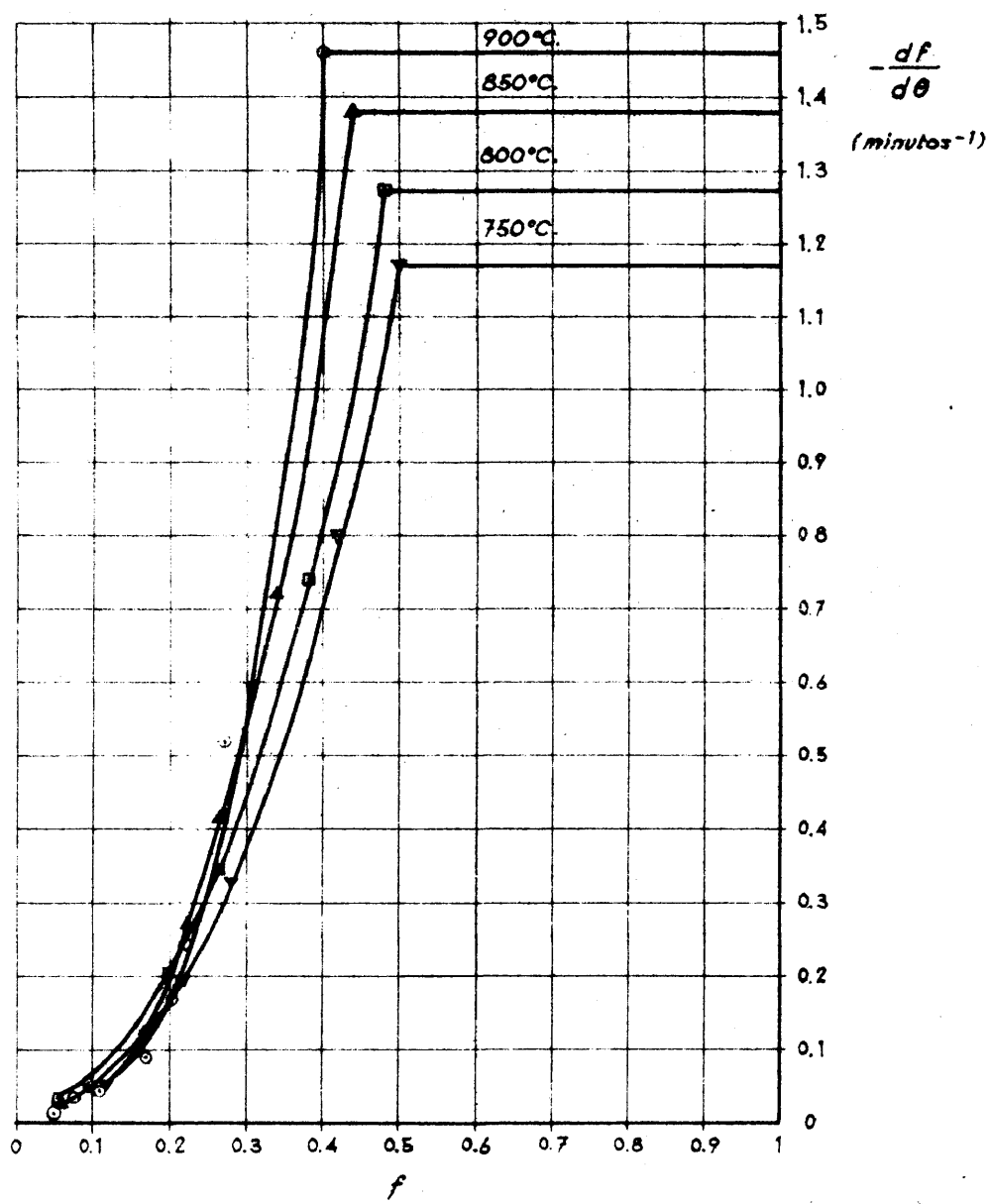


Fig. 43

2) Efecto de la naturaleza de la pirita.

En las figuras 44 y 45 se han representado dos parejas de ciclos llevados a cabo a la misma temperatura y en las mismas condiciones pero con dos clases distintas de pirita. En la figura 44 se representan los ciclos B-1 y B-5 realizados ambos a 900°C, el primero con piritas de los Pirineos (30% de azufre) y el segundo con piritas de Tarsis (45,2% de azufre). En la figura 45 se representan analogamente los ciclos B-3 y B-6, ambos a 800°C, con piritas de los Pirineos y Tarsis respectivamente. En ambas figuras puede apreciarse la influencia prácticamente nula de la distinta calidad de las piritas. Esta circunstancia y el hecho de las perfectas condiciones de fluidificación alcanzadas con las piritas de los Pirineos, son dignas de resaltar, pues este último material, de pobre calidad, no es útil para su tostación en muchos de los hornos habituales.

C) Mecanismo de la reacción

En la figura 46 se ha llevado a cabo la misma representación de la figura 43, para los mismos ciclos, pero en papel logarítmico. Prescindiendo de los valores finales muy sujetos a errores, hasta valores de $f \approx 0,1$, los datos correspondientes a los periodos de velocidad decreciente se ajustan bastante bien a sendas rectas que podrían ser representadas, por lo tanto, por una ecuación del tipo $-df/d\theta = K \cdot f$. En la figura 47 se han representado los valores de las velocidades de reacción constantes, que vienen a ser la ordenadas en el origen, la K, de las rectas que representan los periodos de velocidad decreciente, en papel semilogarítmico, frente a $1/T$. Se obtiene una recta de cuya pendiente puede deducirse un valor de la energía aparente de activación para el periodo de velocidad decreciente. Este valor

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
● PIRITA DE LOS PIRINEOS - CICLO B-1
□ PIRITA DE TARSUS - CICLO B-5

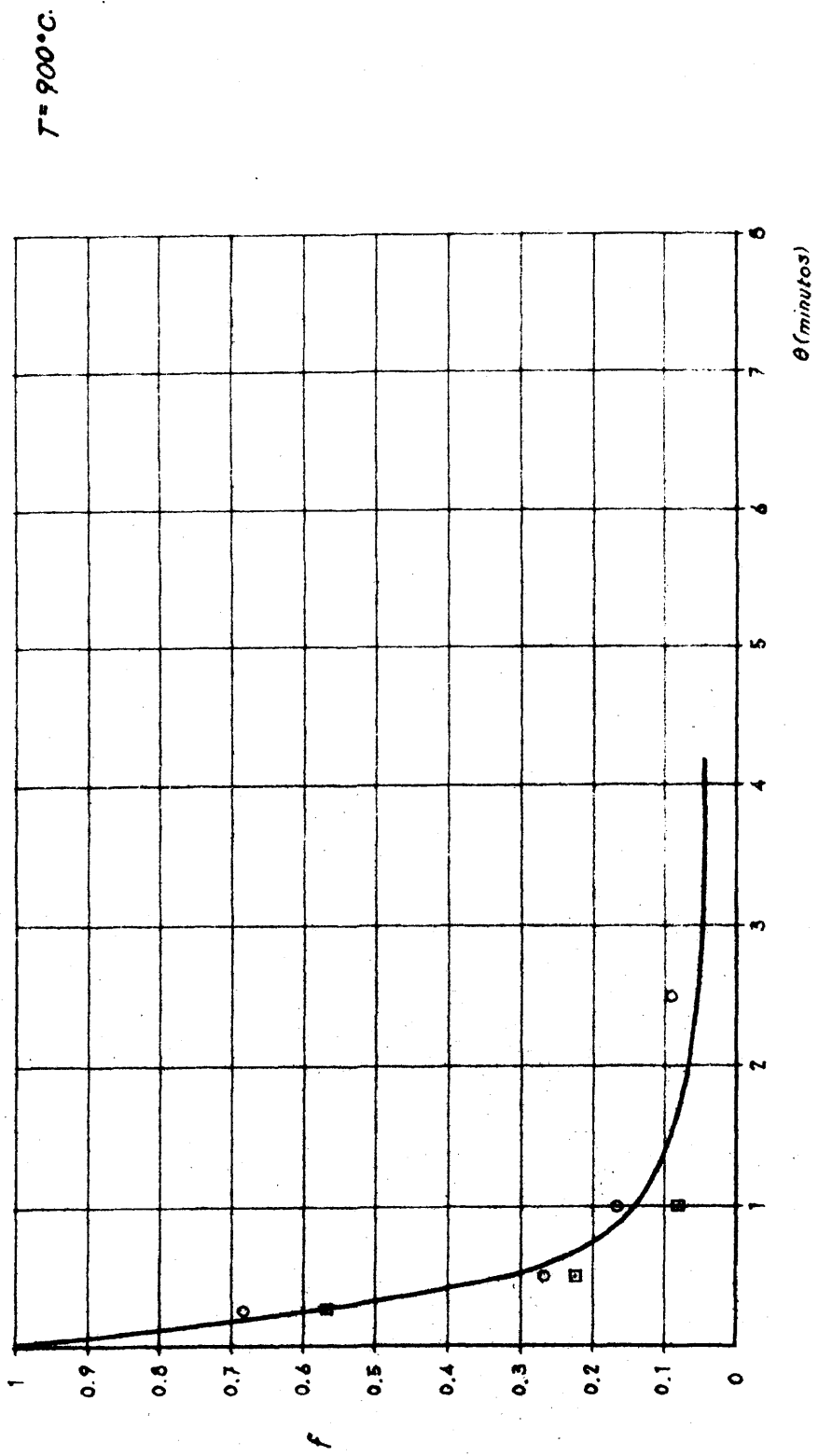


Fig. 44

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
○ PIRITA DE LOS PIRINEOS - CICLO B-3
△ PIRITA DE TARSIS - CICLO B-6

$T = 800^{\circ}C.$

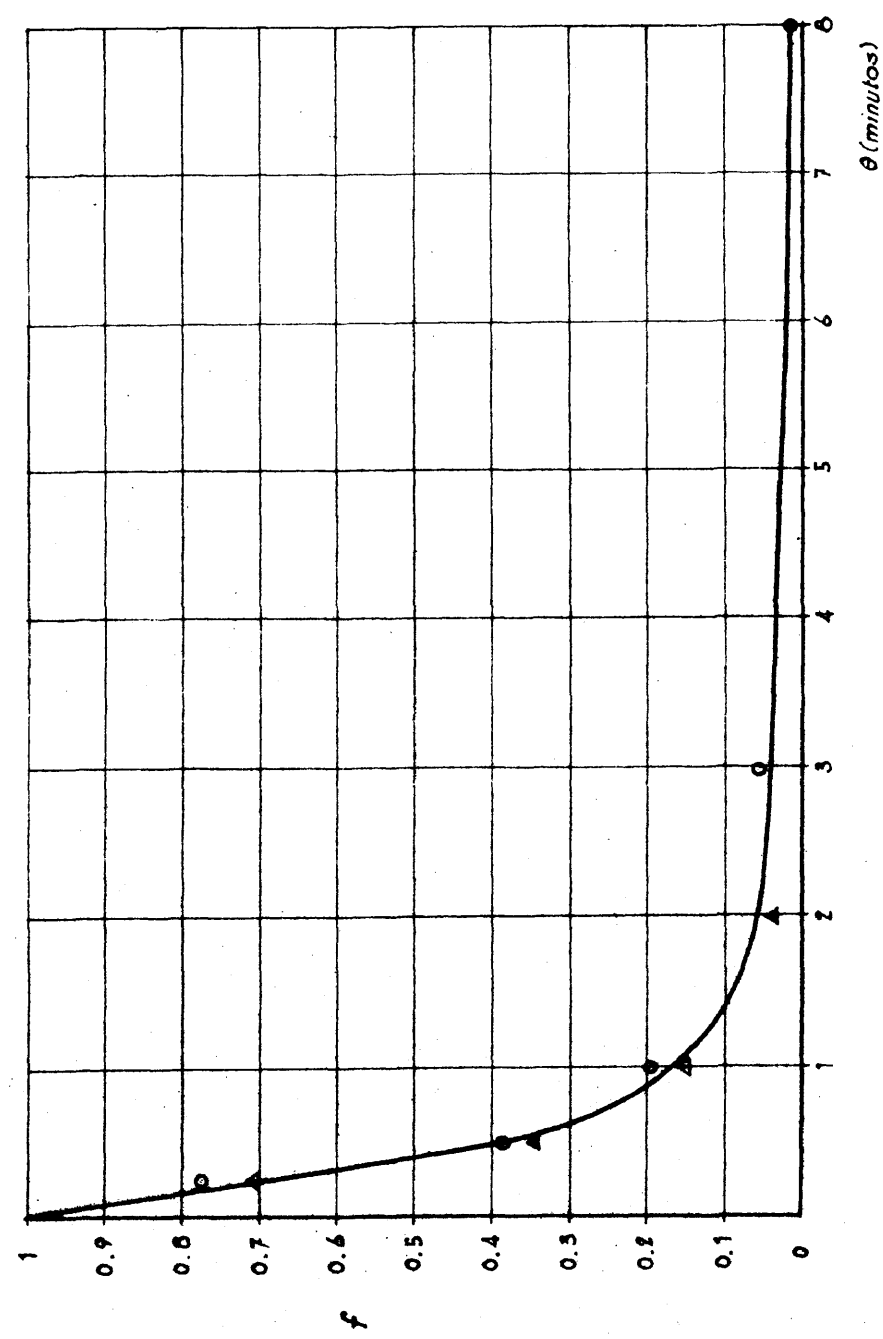


Fig. 45

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
VELOCIDAD DE REACCION FRENTE A f

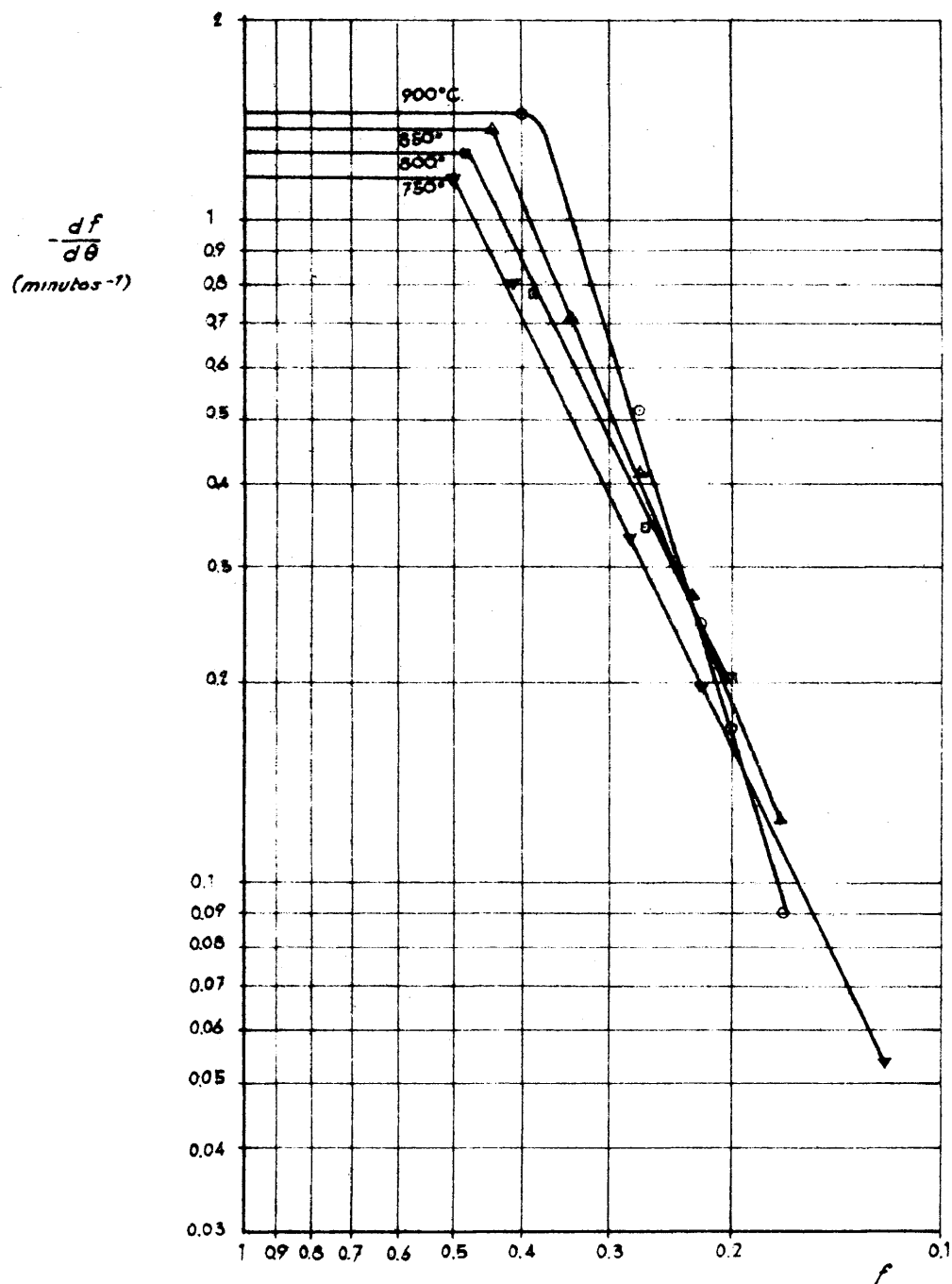


Fig.46

REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3
 $\log K$ frente a $1/T$

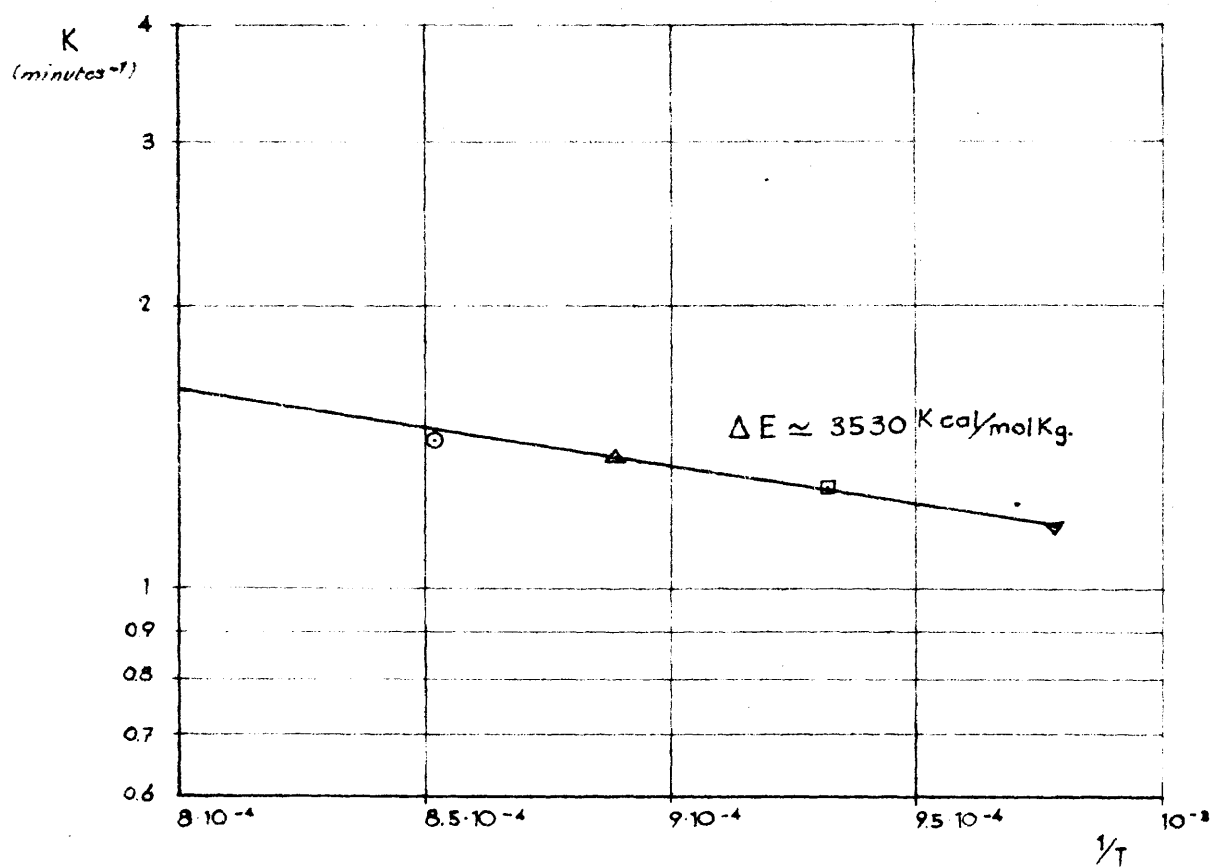


Fig. 47

es aproximadamente 3.530 Kcal/mol-Kg., de magnitud tan pequeña que confirma la facilidad con que la reacción se desarrolla.

La reacción entre la pirita y el óxido férrico transcurre con gran rapidez (a 800°C, el contenido en azufre desciende hasta 2% en 5 minutos) y dada la superposición de procesos que simultáneamente se desarrollan, resultaría difícil la deducción de una posible ecuación empírica de velocidad con miras al proyectado.

Es evidente y conviene resaltarle, que el FeS que se produce al desprenderse el primer átomo de azufre de la pirita, está en un estado especial de activación, que determina que su velocidad de oxidación por el Fe_2O_3 supere en mucho a la correspondiente al FeS normal a igual temperatura, circunstancia que determina se pueda llegar a un agotamiento extremo del azufre de la pirita al utilizar la técnica estudiada.

Con el fin de comprobar de un modo fehaciente este especial estado de activación del FeS recién formado a partir de las piritas, se llevó a cabo el ciclo B-7, en el que se partió de una mezcla de S y FeS en proporción análoga a la que se encuentran en la pirita. En la figura 48 se ha representado dicho ciclo junto con el B-3 realizado en idénticas condiciones pero partiendo de pirita. La observación de dicha figura demuestra inequívocamente la circunstancia apuntada.

Por consiguiente y a falta de una ecuación de velocidad, que por otra parte resultaría muy compleja por las circunstancias señaladas, para la oxidación de la pirita será aconsejable utilizar las curvas de velocidad por nosotros deducidas, para el cálculo de las dimensiones de los reactores donde llevar a cabo el proceso.

○ REACCION FeS_2 Y Fe_2O_3 CICLO B-3
 □ REACCION $S+FeS+Fe_2O_3$ CICLO B-7

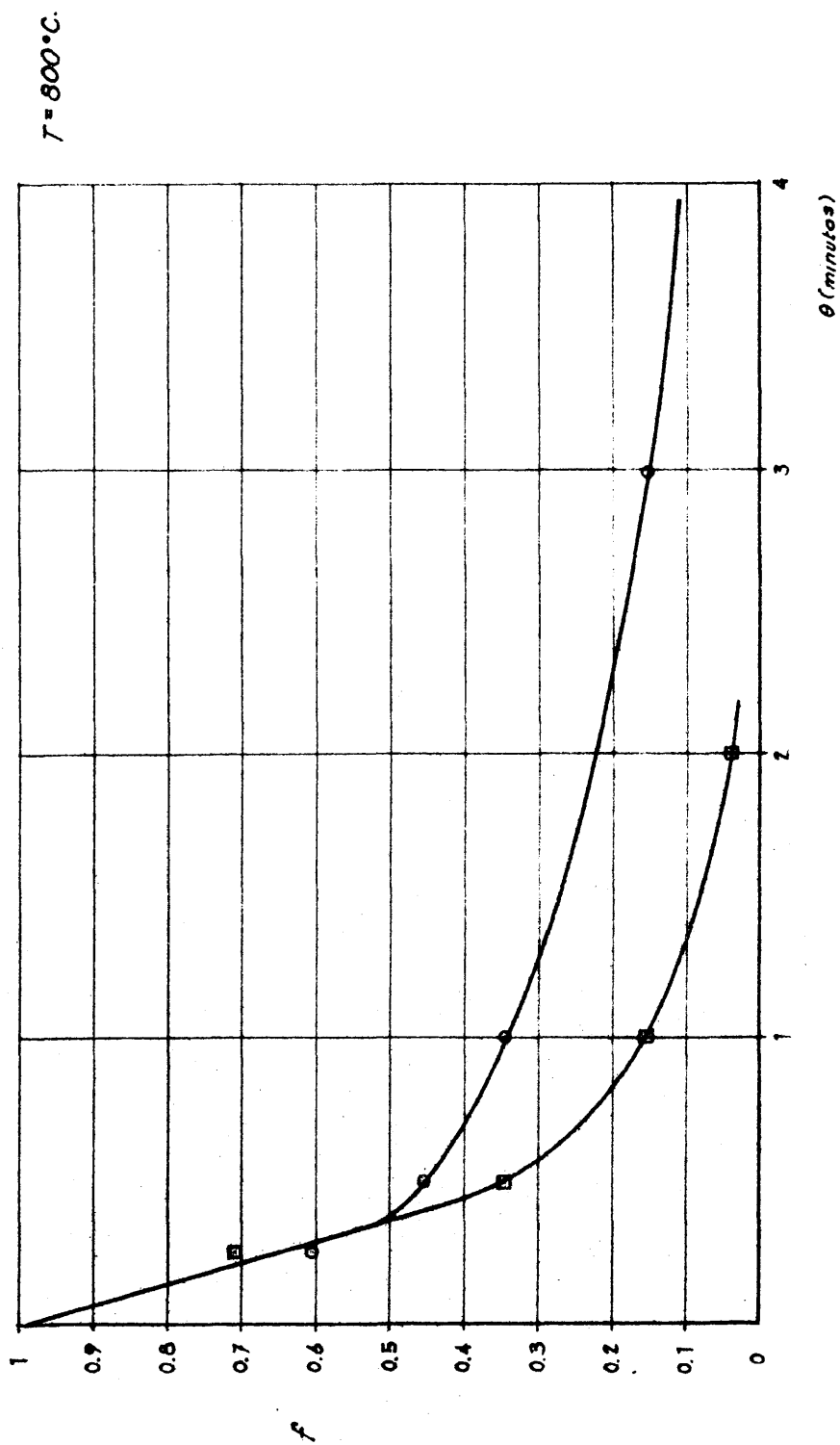


Fig. 48

PARTE III: EVALUACION TECNICA DEL PROCESO

A) Consideraciones generales

Naturalmente la pirita habría de constituir la materia prima fundamental en cualquier proceso industrial de preparación de SO_2 puro en nuestro país. Sin embargo, el haber estudiado en primer lugar y con tanto detenimiento la reacción de oxidación de FeS a SO_2 se debió a la idea que tuvimos de que el proceso total de oxidación de piritas había de estar controlado por el proceso más lento de oxidación del FeS que quedaría en la descomposición térmica de la pirita. Ahora bien, el hecho de que, como se ha explicado en la parte (II) de esta discusión, el FeS que resulta al descomponerse térmicamente la pirita y perder uno de sus átomos de azufre, sea un FeS de actividad especial muy superior a la del FeS ordinario, quita valor a los datos cinéticos que se obtuvieron para el FeS , si ha de ser en definitiva pirita la materia prima utilizada.

No obstante y puesto que los aludidos datos cinéticos de oxidación del FeS fueron obtenidos, y teniendo en cuenta que el mineral pirrotina, pirita magnética o pirita hepática de composición FeS se presenta en abundancia en algunos yacimientos (en nuestro país en los Pirineos y en el Escorial, en el extranjero en el Piemonte, Baviera, Virginia, etc), así como que algunos métodos técnicos de separación de azufre de piritas pueden dejar FeS residual, hemos considerado de interés, aprovechar los datos obtenidos y traducirlos en el cálculo de los reactores donde podría llevarse a cabo un proceso de obtención de SO_2 puro a partir de FeS .

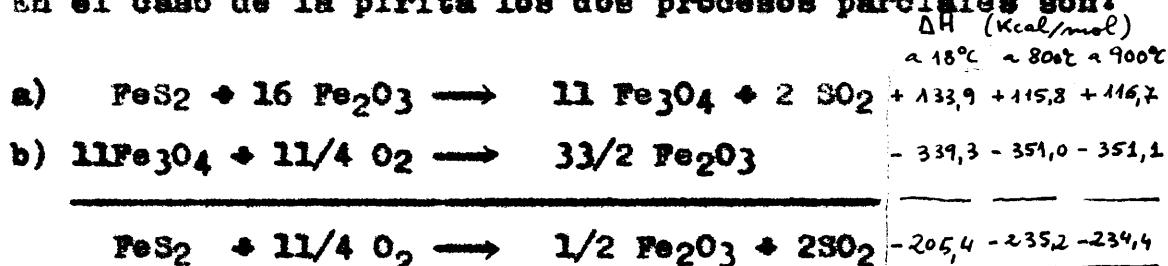
Por supuesto, la pirita, tan abundante en España en los yacimientos de los Pirineos, en Valdeazogues, en Almadenejos,

Almadén, Huejar Sierra, Guadarrama, Río Tinto, Castillo de las Guardias y Tarsis (las procedentes de los tres últimos yacimientos, cupríferas) constituirán la materia prima ideal para el proceso que propugnamos y a las mismas dedicaremos nuestra atención especial, desde el punto de vista del proyectado.

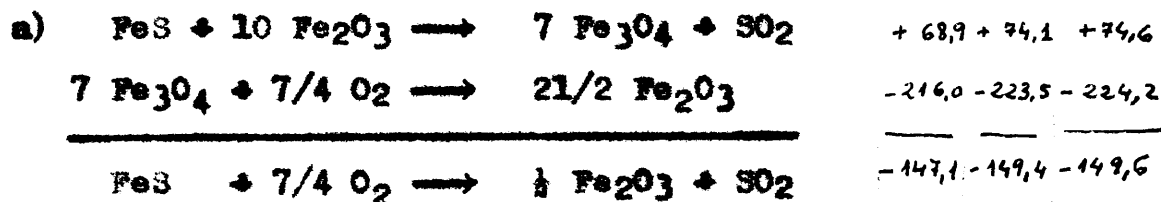
B) Consideraciones energéticas.

En el proceso de obtención de SO_2 puro, bien sea a partir de piritas o de FeS , el agente oxidante es el aire, pero éste actúa, no directamente, sino por medio de óxidos de hierro - que actúan como transportadores de oxígeno.

En el caso de la pirita los dos procesos parciales son:



y se se tratase del FeS :



Aunque las etapas a) de ambos procesos son endotérmicas, los efectos térmicos de las mismas son pequeños y el calor de reacción necesario para ellas puede ser suministrado ampliamente por el proceso muy exotérmico b) de oxidación del Fe_3O_4 producido, ya que ambos procesos totales son fuertemente exotérmicos.

Bastará que el óxido regenerado caliente que se produzca en el regenerador sea el que se utilice para la primera etapa

los procesos, para que estos en su conjunto sean autónomos y prosigan por si mismos una vez iniciados.

C) Métodos de operación

Los procesos de obtención de anhídrido sulfuroso puro de que nos venimos ocupando, podrán ser llevados a cabo de dos modos diferentes, o bien de modo intermitente o por cargas, es decir, de modo análogo a la experimentación realizada en la presente investigación, en cuyo caso los datos cinéticos obtenidos son perfectamente aplicables para el cálculo de los aparatos industriales, o bien de modo continuo, es decir, alimentando continuamente Fe_2O_3 y FeS_2 (o FeS) en un reactor y extrayendo también continuamente el óxido parcialmente reducido. En este último caso los datos cinéticos obtenidos habrán de ser convenientemente modificados, como más tarde se detalla, para su aplicación al cálculo de los aparatos industriales.

Se adivinará que en un proceso de cargas, forzosamente la temperatura irá descendiendo a medida que aquel se desarrolle, por lo que habría que elegir una temperatura media a la que referir los datos cinéticos. En cambio en un proceso continuo, como el Fe_2O_3 regenerado se alimentaría caliente, se comprende que podrá mantenerse la temperatura, en el reactor principal, en el nivel que se desee, con sólo variar el caudal o la temperatura de alimentación del citado óxido.

Con ayuda de las ecuaciones que para procesos continuos más tarde se deducen, hemos representado en la figura 49 el porcentaje de conversión de FeS en SO_2 frente al tiempo de residencia del sulfuro en el lecho, tanto en el método de cargas como en el continuo. En la figura 50 se ha realizado igual representación para las piritas.

PORCENTAJE DE CONVERSION DE FeS EN SO_2 FRENTE AL TIEMPO
DE RESIDENCIA DEL SOLIDO EN EL REACTOR, A $900^\circ C$.

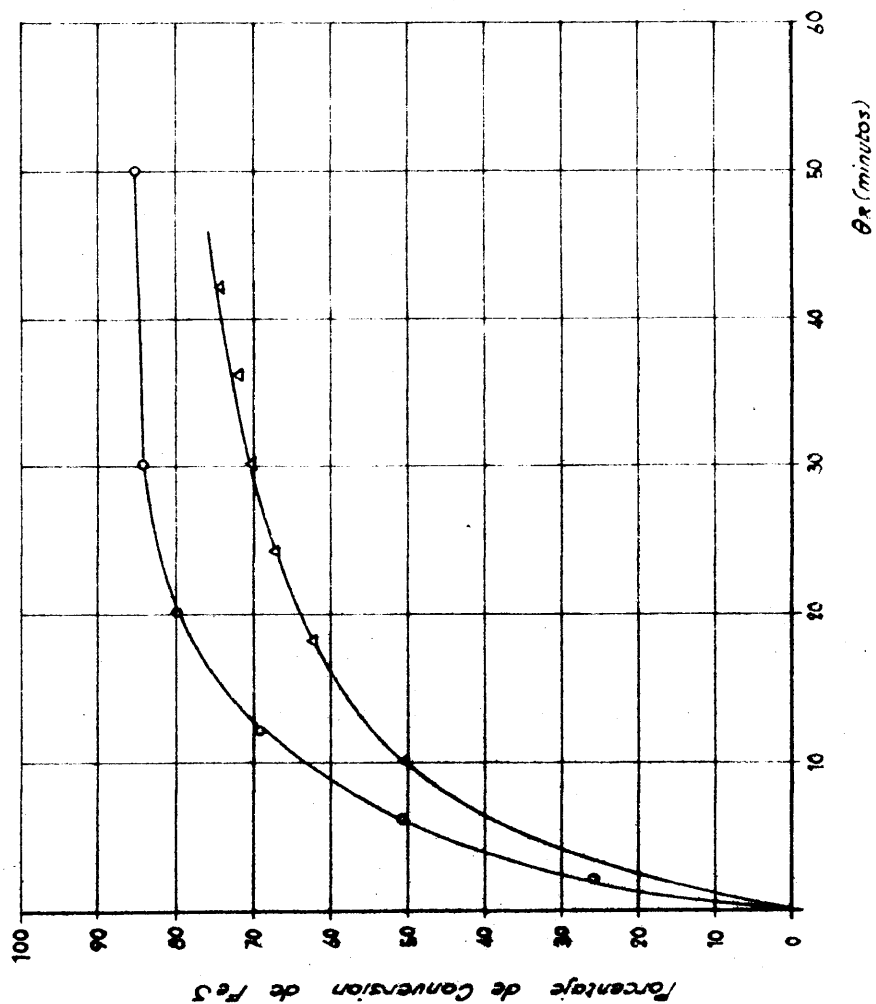


Fig. 49

PORCENTAJE DE CONVERSION DE FeS_2 EN SO_2 FRENTE AL TIEMPO
DE RESIDENCIA DEL SOLIDO EN EL REACTOR, A $800^{\circ}C$.

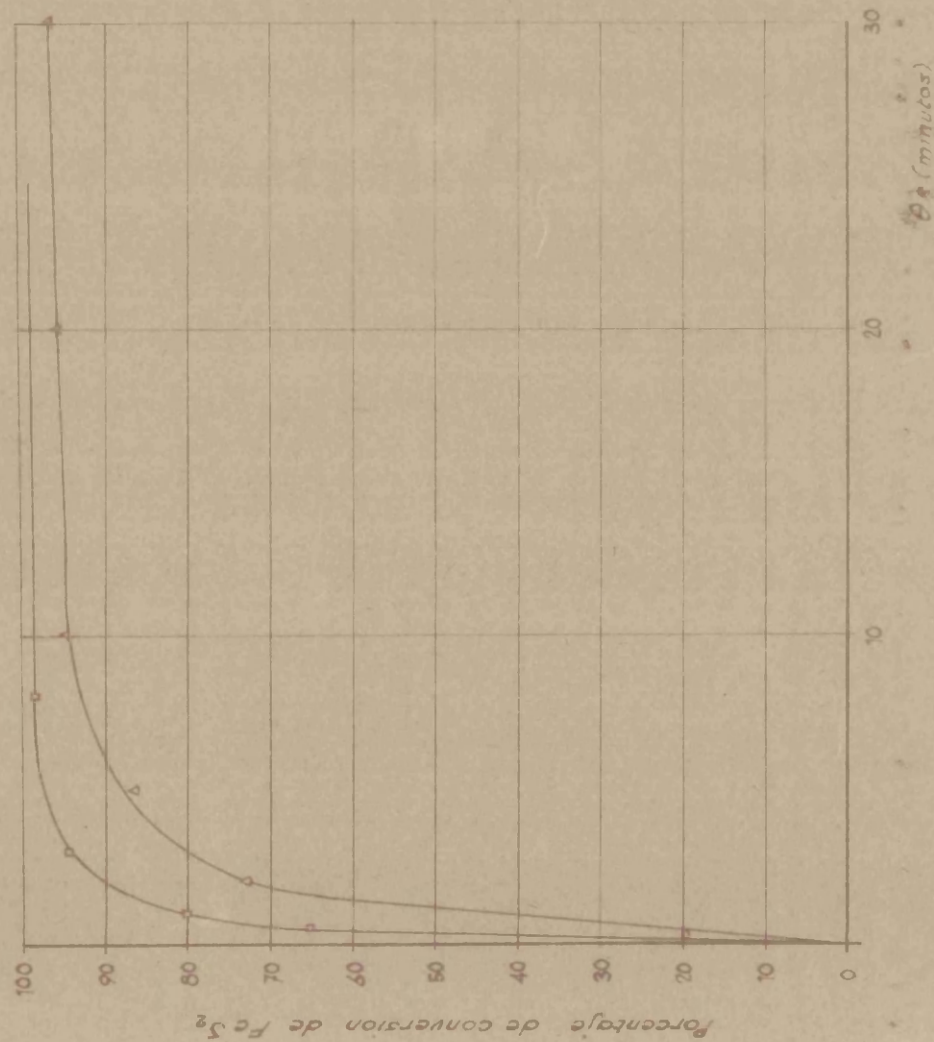


Fig. 50

Se observará que en ambos casos el porcentaje de conversión es inferior en el método contínuo, siendo la diferencia de bastante consideración en el caso del FeS y muy inferior en el caso de las piritas. No obstante, las ventajas de todo orden de los métodos contínuos, compensarán aquella desventaja, por otra parte de muy poca cuantía, repetimos, en el caso de las piritas.

Por consiguiente, sólo a métodos contínuos nos referiremos, al calcular las dimensiones de los aparatos donde desarrollar los procesos.

D) Cálculo de reactores para procesos contínuos

1) Cálculo de reactores para la oxidación de piritas.--

Una instalación para la producción comercial de SO_2 puro, mediante oxidación en lecho fluidificado de piritas con Fe_2O_3 , habrá de constar, como ya indicamos, figura 1, de un reactor donde continuamente tenga lugar la reacción entre la pirita y óxido férrico, en lecho fluidificado con SO_2 , que sería recirculado desde la parte superior a la inferior del reactor, y de un regenerador donde se verificaría, también continuamente, la reoxidación del óxido de hierro reducido en el reactor, mediante aire que actuaría como medio fluidificante. Es decir, que el óxido férrico que reacciona con las piritas en el reactor será el procedente de la oxidación de estas mismas piritas.

Los datos necesarios para el cálculo de una instalación como la indicada serán; condiciones de fluidificación del material, datos cinéticos sobre la reacción entre la pirita y el Fe_2O_3 procedente de la tostación de las propias piritas, con SO_2 como medio fluidificante, y datos cinéticos sobre la oxidación del Fe_3O_4 con aire. Las condiciones de fluidificación y los datos sobre la reacción de las piritas con Fe_2O_3 ya han sido indicados en otro

lugar de esta Memoria. En cuanto a la reacción del Fe_3O_4 con aire ha sido estudiada anteriormente (17), (18), encontrándose que a 900°C , se cumple la siguiente ecuación teórica:

$$\ln 0,266/\varphi + 0,266 - \varphi = K \cdot P \cdot Q/N$$

en la que, 266 representa la relación oxígeno/nitrógeno en el aire, φ es la relación caudal de oxígeno/caudal de nitrógeno en el gas efluyente, $K = 1,95 \text{ atm.}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ es la constante de velocidad de la reacción, P = presión total, N = caudal de nitrógeno constante a lo alto del lecho y Q = número total de moles-Kg. de Fe_3O_4 que permanecen sin oxidar en el lecho del regenerador. Esta ecuación presupone que todo el Fe_3O_4 fuera activo. Se encontró también que el porcentaje de Fe_3O_4 inactivo (a causa de la capa superficial de Fe_2O_3 que bloquea el Fe_3O_4 residual de las partículas) fue de 7,5%

a) Producción de anhídrido sulfuroso puro.— La máxima producción de SO_2 se alcanzará evidentemente cuando se calcule el reactor para una velocidad de entrada, por la parte inferior, del gas recirculado, de 0,12 metros por segundo y de una velocidad de salida, por la parte superior de 0,18 metros por segundo, pues de esta forma se aprovecharía el margen completo de velocidades para las cuales la fluidificación es óptima. Operando en estas condiciones se tendrá una evolución neta de gas de 0,06 metros por segundo, o sea, de 0,06 metros cúbicos por segundo y por metro cuadrado de sección transversal de reactor. Si se trabajase a 800°C , por ejemplo, esta evolución supondría una producción de $(0,06) (3.600) \frac{273}{273 + 800} \frac{1}{22,4} = 2,45 \text{ moles-Kg. (157 Kgs.)}$ de SO_2 por hora y metro cuadrado de sección transversal de reactor, es decir, 3,77 Tm. por metro cuadrado por día de 24 horas. Naturalmente estas cifras serán válidas cualquiera que la

fuentes de azufre.

b) Paso de operación de cargas a continuo.— En las figuras 12 á 17 aparecen los datos cinéticos de la reacción de oxidación de la pirita con Fe_2O_3 desarrollada de modo intermitente o por cargas, en distintas condiciones de temperatura y de naturaleza de la pirita. Para el cálculo de un reactor para la oxidación de pirita de modo continuo habrá que llevar a cabo las correcciones oportunas para pasar de unas condiciones de trabajo a otras (21).

Consideremos un pequeño elemento de pirita que se introduce en el reactor en un momento determinado que tomaremos como tiempo $\theta = 0$. Ignoremos el resto de la pirita en el lecho y sigamos la historia de dicho elemento hasta el momento en que lo abandona al cabo de un tiempo de residencia θ_R . El elemento en cuestión está formado por muchas partículas de pirita que van reaccionando en tanto permanecen dentro del reactor, del cual salen al azar unas antes, otras después, hasta que al tiempo $\theta = \theta_R$ habrán salido todas las partículas del elemento.

Llamemos z a la fracción del hierro inicial del elemento que permanece en el reactor al cabo de un tiempo θ . Si Fe_0 es el hierro total del elemento inicialmente y Fe es el hierro que queda del mismo al cabo de dicho tiempo, será $z = \text{Fe}/\text{Fe}_0$, de donde $dz = d\text{Fe}/\text{Fe}_0$.

Introduzcamos el concepto de velocidad espacial α , esto es, la relación existente entre el gasto volumétrico del polvo, medido a la densidad del lecho, y el volumen del mismo; α será evidentemente el inverso del tiempo de residencia.

En el tiempo de residencia $\theta_R = 1/\alpha$, sale del reactor todo el hierro contenido en el elemento, es decir, 1, si se ex-

presa como fracción del inicial; por consiguiente en un tiempo $d\theta$ saldrá $(1) (\alpha) (d\theta)$, y si tal tiempo diferencial, se cuenta a partir del tiempo θ , en cuyo momento sólo restaba la fracción z del hierro inicial del elemento, la fracción del hierro inicial que abandonará el reactor durante el mismo será:

$-dz = \alpha z d\theta$ Separando variables e integrando resultará

$$\int_1^z \frac{dz}{z} = - \int_0^\theta \alpha d\theta ; \quad \ln z = -\alpha\theta ; \quad z = e^{-\alpha\theta}$$

Sea x la relación azufre/hierro de una partícula de pirita que lleve dentro del reactor un tiempo θ , esta relación será la misma para todas aquellas partículas que lleven dentro del reactor el mismo tiempo. Sea x_0 la relación azufre/hierro de una partícula inicialmente. La relación $f = x/x_0$ será la fracción del azufre inicial de la partícula de pirita que restará sin oxidar al cabo del tiempo θ (puesto que el hierro de la misma no sufre alteración alguna); f viene dada en función del tiempo θ en las curvas de la figuras antes mencionadas.

La relación x_0 = azufre/hierro de una partícula inicialmente, coincidirá con la relación azufre total/hierro total del elemento completo inicialmente, es decir $x_0 = S_0/Fe_0$ si por S_0 representamos el azufre total inicial del elemento de pirita. S_0 valdrá $x_0 Fe_0$.

En el pequeño intervalo de tiempo, $d\theta$, que sigue a θ , saldrá del reactor una cantidad de hierro $-dFe$, que, como la composición de todas las partículas que la forman es la misma, x , contendrá una cantidad total de azufre $x(-dFe)$.

Por consiguiente, llamando dv a la fracción del azufre inicial del elemento de pirita que sale sin oxidar en dicho -

tiempo $d\theta$, se tendrá

$$dv = \frac{-\alpha f v}{x_0 \bar{v}_0} = - \frac{x}{x_0} dz = -f dz$$

Teniendo en cuenta las igualdades anteriores se tendrá

$$dv = f \propto x d\theta = f \propto e^{-\alpha \theta} d\theta$$

Puesto que en operación continua, continuamente van entrando nuevos elementos y la historia de todos es la misma, la ecuación anterior convenientemente integrada nos dará la relación operativa entre v , fracción del azufre de la pirita que sale sin oxidar continuamente del reactor, y el tiempo de residencia. Los límites de integración de θ , claramente se advertirá, habrán de ser 0 e ∞ , pues se trata de una operación continua y se desea que, continuamente una fracción v del azufre inicial de la pirita abandone el reactor :

$$v = \int_0^{\infty} f \propto e^{-\alpha \theta} d\theta = - \int_1^0 f d(e^{-\alpha \theta}) = \int_0^1 f d(e^{-\alpha \theta})$$

Por integración gráfica, representando en ordenadas los valores de f , deducidos de las curvas experimentales, frente a $e^{-\alpha \theta}$ en abscisas, y extendiendo la integración entre los límites 0 y 1, obtendremos los valores de v que corresponden a cada tiempo de residencia, o de α , elegido.

Efectuada dicha integración como se indica en el apéndice C (pág. 148) se obtienen los resultados que se reflejan en la tabla III.

TABLA III

Fracción del azufre de la pirita que sale del reactor sin oxidar frente al tiempo de residencia de la pirita en el mismo para una temperatura de 800°C en el reactor.

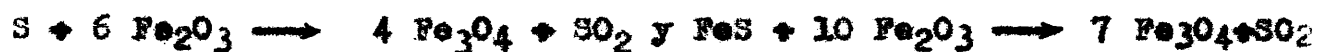
Tiempo de residencia	Velocidad espacial	Fracción del S de la pirita sin oxidar en el reactor
θ , min.	α , min. ⁻¹	v
10	0,1	0,048
20	0,05	0,040
30	0,033	0,029

c) Reactor.— Para el cálculo, tanto del reactor como del regenerador, vamos a considerar de momento que los minerales son puros, lo cual aunque en la práctica no se cumple, nos va a ser necesario para el cálculo definitivo cuando se tenga en cuenta la riqueza de los minerales.

Consideremos, por ejemplo, un tiempo de residencia de 30 minutos, es decir, de 0,5 horas; la fracción del azufre de la pirita que saldrá sin oxidar del reactor será, $v = 0,029$, es decir, el 2,9% en forma naturalmente de FeS.

Se oxida por lo tanto el 97,1% del azufre de la pirita, el 50% como azufre y el 47,1% restante como FeS; es decir, del sulfuro ferroso de la pirita se quema el (2) $(47,1) = 94,2\%$

De las reacciones de oxidación:



se deduce que para oxidar el azufre de 1 mol-Kg. de FeS₂ harán falta $(1)(6)(159,7) + (0,942)(10)(159,7) = 958 + 1505 = 2463$

Kgs. de Fe₂O₃ y se producirán $1 + 0,942 = 1,942$ moles-Kg. de SO₂

(Peso molecular del $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,7$, idem del $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 231,6$). Como la producción de SO_2 para sacar el máximo partido al margen óptimo de velocidades de fluidificación, operando a 800°C en el reactor, es de 2,45 moles-Kg. por hora y por metro cuadrado de superficie transversal de reactor, hará falta alimentar horariamente $(1)(2,45)/1,942 = 1,26$ moles-Kg. (151 Kgs.) de piritas por metro cuadrado de reactor, y la cantidad de Fe_2O_3 que se requerirá para la oxidación de la misma será $(958)(1,26) + (1505)(1,26) = 1210 + 1900 = 3110$ Kgs.; este Fe_2O_3 procede del regenerador e irá acompañado de una cierta cantidad de Fe_3O_4 cuya oxidación no se completó en el mismo. Supongamos, que se desee asegurar un 90% de reoxidación del Fe_3O_4 a Fe_2O_3 (recordemos que el 7,5% es inactivo) y que se decida utilizar como en todas nuestras experiencias un exceso del 100% sobre el Fe_2O_3 requerido estequiométricamente en el reactor. De la reacción de oxidación del Fe_3O_4



se deduce que muy aproximadamente el porcentaje en peso del Fe_3O_4 en la carga residual procedente del regenerador será

$$\approx \frac{(231,6)(4)(0,10)}{(2)(159,7)(6)(0,90) + (231,6)(4)(0,10)} = 5,1\%$$

Consideremos pues que el porcentaje en peso del Fe_3O_4 en la masa de óxidos regenerados es del 5,1%. En estas condiciones habrán de entrar continuamente en el reactor, por hora y metro cuadrado $(2)(3110) + (2)(3110) \frac{5,1}{94,9} = 6220 + 334 = 6554$ Kgs. También por hora y por metro cuadrado saldrán continuamente del reactor: 3110 Kgs. de Fe_2O_3 utilizados en exceso $+ (4)(231,6)(1210)/(6)(159,7)$ Kgs. de Fe_3O_4 producidos en la del S con el $\text{Fe}_2\text{O}_3 + (7)(231,6)(1900)/(10)(159,7)$ Kgs. de Fe_3O_4 producidos en la reacción del FeS con el $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 334$ Kgs. de

Fe_3O_4 que acompañaban originalmente al $\text{Fe}_2\text{O}_3 + (87,8)(1,26)(0,058)$
Kgs. de FeS que quedan sin reaccionar, es decir en total
 $3110 + 1170 + 1930 + 334 + 6,4 = 6550$ Kgs.

Como el tiempo de permanencia que venimos considerando es de 0,5 horas, los Kgs. de sólido que deberán estar contenidos continuamente en el reactor serán $(6550)(0,5) = 3275$ Kgs. por metro cuadrado de superficie transversal.

El reactor utilizado en todas nuestras experiencias tenía un diámetro interno de 5,08 cm. y una altura de 1,25 metros, es decir un volumen de 0,00254 metros cúbicos. La carga de sólido fluidificado fue siempre de 2 Kgs. Por consiguiente la densidad de polvo se mantuvo siempre igual a $2/0,00254 = 787$ Kgs. por metro cúbico.

El espesor del lecho habrá de ser por lo tanto $3275/787 = 4,16$ m.

Repitiendo todos los cálculos para distintos tiempos de residencia se obtienen los resultados que figuran en la tabla IV.

Características de los reactores para la conversión de piritas en SO_2 (considerando se utilizan materiales puros)

	Agotamiento de azufre en el reactor (porcentaje del azufre total de la pirita).		
	<u>97.1</u>	<u>96.0</u>	<u>95.2</u>
Temperatura de reacción, $^{\circ}\text{C}$	800	800	800
Tiempo de residencia, min.	30	20	10
Producción de SO_2 puro:			
Moles-Kg/hora	2,45	2,45	2,45
Kgs./hora	157	157	157
Tm./día	3,77	3,77	3,77
Sección transversal, m^2	1	1	1
Diámetro, metros	1,13	1,13	1,13
Altura, metros	4,16	2,76	1,38
Relación L/D	3,68	2,44	1,22
Pirita alimentada:			
Moles-Kg./hora	1,26	1,276	1,286
Kgs./hora	151,0	153,0	154,0
Oxidos recirculados desde el regenerador, Kgs./hora	6554	6529	6508
Carga reducida parcialmente que abandona el reactor, Kgs./hora	6550	6523	6503
Carga de sólidos en el reactor, Kgs.	3275	2174	1084

d) Regenerador.— Para el tiempo de residencia considerado de 30 minutos en el reactor, entrarán en el regenerador procedente de aquel, para su regeneración, según hemos visto, 6550 Kgs. de óxidos (cuya composición será: 3110 Kgs. de Fe_2O_3 , 3434 Kgs. de Fe_3O_4 y 6,4 Kgs. de FeS) por hora y por metro cuadrado de sección trans-

versal de reactor.

De los 3434 Kgs de Fe_3O_4 que entran horariamente en el regenerador, el 7,5%, o sea, 258 Kgs., son inactivos y saldrán sin oxidar de aquél. El resto, 3176 Kgs. será Fe_3O_4 activo, es decir, capaz de ser reoxidado.

Por el tope del regenerador saldrán por hora y metro cuadrado de reactor:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{inactivo} = 258 \text{ Kgs.} \\ \text{activo} = x \text{ Kgs.} \end{array} \right.$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Original} = 3110 \text{ Kgs.} \\ \text{Formado a partir del } \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{(6)(159,7)}{(4)(231,6)} (3176 - x) = 3285 - 1,034 x \\ \text{Formado a partir del FeS} = \frac{(2)(159,7)}{(4)(87,8)} (6,4) = 5,8 \end{array} \right.$$

o sea en total $6659 - 0,034 x$ Kgs. de los que 258 + x son de Fe_3O_4 , y como el porcentaje de Fe_3O_4 en el óxido residual de regenerador, según vimos, era del 5,1%, se tendrá $258 + x = 0,051 (6659 - 0,034 x)$ de donde se deduce que $x = 81,2$ Kgs. y por lo tanto saldrán del regenerador 6656 Kgs., de los cuales, según vimos 6554 Kgs. volverán al reactor y los 102 Kgs. restantes se extraerán del sistema continuamente.

El oxígeno necesario en el regenerador por hora y metro cuadrado de reactor, será por consiguiente : $\frac{(1)(3176-81,2)}{(4)(231,6)} + \frac{(7)(6,4)}{(4)(87,8)}$ moles-Kg. que se requieren para oxidar el Fe_3O_4 + moles-Kg. para oxidar el FeS, es decir un total de $3,35 + 0,13 = 3,48$ moles-Kg. de oxígeno.

La reacción de oxidación del Fe_3O_4 con aire es muy rápida de tal forma que en tanto tiene lugar, el gas efluyente del

regenerador está constituido esencialmente de nitrógeno. Operando cuidadosamente y utilizando lechos de espesor razonables la reoxidación se podrá conseguir utilizando muy pequeño exceso de aire. Supongamos que en el gas efluyente se permite un 1% de oxígeno. Considerando 100 moles de aire de entrada, 79 moles son de nitrógeno y 21 de oxígeno, si de estos se consumen x , saldrán sin consumir $21 - x$ y se tendrá : $(21 - x)/79 = 1/99$, es decir que de los 100 moles de entrada se consumirán 20,2 moles.

Los 3,48 moles-Kg. de oxígeno necesarios en el regenerador por hora y metro cuadrado de reactor requerirán pues una entrada de $(100)(3,48)/202 = 17,2$ moles-Kg. de aire, que a la temperatura (900°C) y presión del regenerador equivalen a $(17,2)(1173)(22,4)/(3600)(273) = 0,46$ metros cúbicos por segundo y por metro cuadrado de sección transversal de reactor. La introducción de este aire en el regenerador con una velocidad lineal de 0,18 m/seg. (máxima permisible para conseguir una buena fluidificación, puesto que en el regenerador no se produce gas; contrariamente, se consume oxígeno), requiere una sección de regenerador de $0,46/0,18 = 2,55$ metros cuadrados por cada metro cuadrado de sección de reactor.

La ecuación $\ln(0,266/\varphi) + 0,266 - \varphi = K \sim Q/N$ en la que las letras tienen el significado antes indicado, nos permitirá deducir el valor de Q , es decir, el número de moles-Kg. de Fe_3O_4 que permanecerán sin oxidar en el lecho de regenerador. El caudal de aire es según hemos visto 17,2 moles-Kg. por hora, o sea $17,2/60 = 0,287$ moles-Kg. por minuto. Por lo tanto N valdrá $(0,79)(0,287) = 0,227$ moles-Kg. de nitrógeno por minuto. Como en el gas efluyente la relación oxígeno/nitrógeno es $\varphi = 1/99 = 0,0101$, sustituyendo estos valores en la ecuación

se tendrá:

$$\ln (0,266/0,0101) + 0,266 - 0,0101 = (1,95)(1) Q/0,227$$

de donde se deduce que $Q = 0,387$ moles-Kg. de Fe_3O_4 o sea 89,5 Kgs. de Fe_3O_4 activo pero que a pesar de ello quedan sin oxidar en el regenerador.

El tiempo de residencia del sólido en el regenerador será $(2,55)(L)(787)/6656$ horas, siendo L la altura desconocida del regenerador. El Fe_3O_4 activo que sale horariamente del regenerador es, según hemos visto, 81,2 Kgs., por lo tanto, multiplicando esta cantidad por el tiempo de residencia, se tendrá el Fe_3O_4 activo que permanece en el regenerador, es decir que se cumplirá que $(81,2)(2,55)(L)(787)/6656 = 89,5$, de donde se deduce una altura de regenerador de 3,66 metros y un tiempo de residencia del polvo en el regenerador de 1,10 horas.

Repetiendo los cálculos para otros tiempos de residencia del polvo en el reactor, se obtienen las características de los regeneradores correspondientes que se indican en la tabla V.

TABLA V

Características de los regeneradores para la reoxidación de las cargas parcialmente reducidas en los reactores indicados en la tabla IV. (Considerando se utilizan minerales puros).

	Agotamiento de azufre en el regenerador (porcentaje del azufre total de la pirita)		
	2,9	4	4,8
Temperatura de reacción, °C	900	900	900
Tiempo de residencia en el regenerador, horas	1,102	1,10	1,11
Sección transversal, m ²	2,55	2,58	2,625
Diámetro, metros	1,80	1,81	1,826
Altura, metros	3,66	3,58	3,56
Relación L/D	2,03	1,98	1,95
Producción de Fe ₂ O ₃ (con 5,1% de Fe ₃ O ₄), Kg/hora	6656	6625	6611
Carga parcialmente reducida procedente del reactor, que entra en el regenerador, Kgs./hora	6550	6523	6503
Carga regenerada, que retorna al reactor, Kgs./hora	6554	6529	6508
Carga regenerada en exceso, que se extrae continuamente del sistema, Kgs/hora	102	96	103
Carga de sólidos en el regenerador, Kgs.	7322	7280	7360
Aire necesario, moles-Kg/hr.	17,2	17,34	17,52

e) Cálculo de los reactores teniendo en cuenta la riqueza de las piritas.— Los datos de proyecto obtenidos anteriormente están calculados sobre la base de suponer que los materiales utilizados eran puros. Naturalmente en la práctica nunca

ocurrirá así, sin embargo, los cálculos realizados, nos van ahora a ser de gran utilidad, como vamos a ver.

En primer lugar, hay que tener en cuenta, que la riqueza del Fe_2O_3 , en un proceso continuo en el que dicho óxido procede de las mismas piritas que se utilizan, dependerá única y exclusivamente de la riqueza de estas.

El cálculo de los reactores y regeneradores correspondientes para los casos en que se utilice como alimento pirita procedente de Tarsis (Huelva) de elevada riqueza (84,7%) y pirita procedente de los Pirineos de una riqueza inferior (56,2%) se realizó como se detalla en el apéndice C (pag. 150). Los resultados se indican en las tablas VI y VII y VIII y IX respectivamente.

TABLA VI

Características de los reactores para la obtención de SO_2 puro a partir de pirita de Tarsis (de 84,7% de riqueza).

	Agotamiento de azufre en el reactor (Porcentaje del azufre total de la pirita)		
	97,1	96	95,2
Temperatura de reacción, $^{\circ}\text{C}$	800	800	800
Tiempo de residencia, minutos	30	20	10
Producción de SO_2 puro:			
Moles-Kg./hora	2,45	2,45	2,45
Kgs./hora	157	157	157
Tn/día	3,77	3,77	3,77
Sección transversal, m^2	1	1	1
Diámetro, metros	1,13	1,13	1,13
Altura, metros	5,30	3,56	1,76
Relación L/D	4,68	3,16	1,55
Pirita alimentada (84,7% riqueza) Kgs./hora	178,3	180,6	181,8
Oxidos recirculados desde el regenerador, Kgs./hora	8309	8401	8260
Carga reducida parcialmente que abandona el reactor, Kgs./hora	8332,8	8423	8283
Carga de sólidos en el reactor, Kgs.	4166	2806	1380

TABLA VII

Características de los regeneradores correspondientes a los reactores indicados en la tabla VI, cuando se utiliza pirita de Tarsis de 84,7% de riqueza.

	Agotamiento de azufre en el regenerador (porcentaje del azufre total de la pirita)		
	2,9	4,0	4,8
Temperatura de reacción, °C	900	900	900
Tiempo de residencia en el regenerador, horas	1,102	1,10	1,11
Sección transversal, m ²	2,55	2,58	2,625
Diámetro, metros	1,80	1,81	1,826
Altura, metros	4,63	4,61	4,51
Relación L/D	2,58	2,54	2,47
Producción de Fe ₂ O ₃ (con 5,1% de Fe ₃ O ₄ sobre el total de óxidos puros), Kgs./hora	8438	8525	8390
Contenido de ganga del óxido regenerado, %	21	22,4	21,3
Carga parcialmente reducida, procedente del reactor, que entra en el regenerador, Kgs./hr.	8332,8	8423	8283
Carga regenerada que retorna al reactor, Kgs./hora	8309	8401	8260
Carga regenerada, en exceso, que se extrae continuamente del sistema	129,8	124	130,4
Carga de sólidos en el regenerador, Kgs.	9270	9380	9330
Aire necesario, moles-Kg/hr.	17,2	17,34	17,52

TABLA VIII

Características de los reactores para la obtención de SO₂ puro a partir de piritas de los Pirineos (de 56,2% de riqueza)

	Agotamiento de azufre en el reactor (porcentaje del azufre total de la pirita)		
	97,1	96	95,2
Temperatura de reacción, °C	800	800	800
Tiempo de residencia, min.	30	20	10
Producción de SO ₂ puro:			
Moles-Kg/hora	2,45	2,45	2,45
Kgs./hora	157	157	157
Tm/día	3,77	3,77	3,77
Sección transversal, m ²	1	1	1
Díámetro, metros	1,13	1,13	1,13
Altura, metros	8,97	6,25	3,01
Relación L/D	7,93	5,52	2,66
Pirita alimentada (56,2% de riqueza), Kgs./hora	268,7	272,3	274
Oxidos recirculados desde el regenerador, Kgs/hora	14104	14639	14108
Carga reducida parcialmente que abandona el reactor, Kgs./hora	14127	14752	14223
Carga de sólidos en el reactor, Kgs.	7063,5	4917	2370

TABLA IX

Características de los regeneradores correspondientes a los reactores indicados en la tabla VIII, cuando se utiliza pirita de los Pirineos de 56,2% de riqueza

	Agotamiento de azufre en el regenerador (porcentaje del azufre - total de la pirita).		
	2,9	4,0	4,8
	900	900	900
Temperatura de reacción, °C			
Tiempo de residencia en el regenerador, horas	1,102	1,10	1,11
Sección transversal, m ²	2,55	2,58	2,625
Diámetro, metros	1,80	1,81	1,826
Altura, metros	7,87	8,05	7,72
Relación L/D	4,37	4,45	4,23
Producción de Fe ₂ O ₃ (con 5,1% sobre el total de óxidos puros) Kgs./hora	14324	14854	14331
Contenido de ganga del óxido regenerado, %	53,5	55,4	53,9
Carga parcialmente reducida, procedente del reactor, que entra en el regenerador, Kgs/hr	14127	14752	14223
Carga regenerada que retorna al reactor, Kgs./hora	14104	14639	14108
Carga regenerada en exceso, que se extrae continuamente del sistema, Kgs./hora	220	215	223,6
Carga de sólidos en el regenerador, Kgs.	15800	16320	15950
Aire necesario, moles-Kg/hora	17,2	17,34	17,52

2) Cálculo de reactores para la oxidación de pirrotina.-

a) Pase de operación de cargas a continua.- En las figuras 3 á 11 vienen representados los resultados obtenidos en la oxidación del FeS con Fe_2O_3 en lecho fluidificado por cargas, con recirculación de SO_2 . Para la oxidación continua de FeS habrá que llevar a cabo las correcciones oportunas para pasar de unas condiciones de trabajo a otras.

Consideremos un pequeño elemento de FeS que se introduce en el reactor en un momento determinado, que consideraremos como tiempo $\theta = 0$. Ignoremos el resto del FeS en el lecho y sigamos la historia de dicho elemento. Representemos por z a la fracción del hierro inicial del elemento que permanece en el reactor al cabo de un tiempo θ . Si por Fe_0 representamos el hierro total del elemento y por Fe representamos el hierro del elemento que queda en el reactor al cabo del tiempo θ , será $z = \text{Fe}/\text{Fe}_0$ de donde $\text{Fe} = z \text{Fe}_0$.

Sea y la fracción del hierro anterior que permanece en el reactor al cabo del tiempo θ en forma de FeS. Se tendrá que

FeS que queda en el reactor al cabo del tiempo $\theta =$

$$= y \text{ Fe} = y z \text{Fe}_0$$

FeS inicial en la misma fracción z del elemento =

$$= (1) z \text{Fe}_0 = z \text{Fe}_0$$

FeS inicial en todo el elemento = $(1)(1) \text{Fe}_0 = \text{Fe}_0$

por lo tanto $y = \text{FeS}/\text{FeS inicial} = W/W_0$. En las figuras 3 á 11 se tienen los valores de y frente al tiempo, para distintas condiciones de operación.

En el pequeño tiempo, $d\theta$, que sigue a θ saldrá del reactor una cantidad de hierro $-d\text{Fe} = \text{Fe}_0(-dz)$ que contendrá una cantidad de FeS igual a $y(-d\text{Fe}) = y \text{Fe}_0(-dz)$. Si llamamos du a la

fracción del FeS inicial de todo el elemento que sale del reactor en el tiempo $d\theta$, será

$$du = y \text{ Fe}_0(-dz)/\text{Fe}_0 = y (-dz)$$

Por un razonamiento idéntico al que antes hemos realizado con las piritas se llega a las expresiones $dz = \alpha z d\theta$ y $z = e^{-\alpha\theta}$ siendo α , velocidad espacial del sólido en el reactor, el inverso del tiempo de residencia.

$$\text{Por lo tanto} \quad du = y \alpha z dz = y \alpha e^{-\alpha\theta} d\theta$$

Puesto que, en operación continua, la historia de todos los elementos de alimento es la misma, esta ecuación convenientemente integrada nos dará la relación entre u , fracción del FeS que sale continuamente sin quemar del reactor, y el tiempo de residencia. Los límites de θ , serán 0 e ∞ , puesto que se trata de una operación continua:

$$u = \int_0^{\infty} y \alpha e^{-\alpha\theta} d\theta = - \int_1^0 y d(e^{-\alpha\theta}) = \int_0^1 y d(e^{-\alpha\theta})$$

Por integración gráfica, representando los valores de $y = W/W_0$ deducidos de las curvas experimentales, frente a $e^{-\alpha\theta}$ en abscisas, y extendiendo la integración entre los límites 0 y 1, obtendremos los valores de u que corresponden a cada tiempo de residencia, o de α , elegido. Efectuada dicha integración como se indica en el apéndice C (pag.152) se obtienen los resultados que se reflejan en la tabla X.

TABLA X

Fracción de FeS inicial que sale del reactor sin oxidar frente al tiempo de residencia, para una temperatura de 900°C en el reactor.

Tiempo de residencia Θ_R , horas	Velocidad espacial α , horas ⁻¹	Fracción del FeS sin oxidar en el reactor u
0,3	3,33	0,378
0,4	2,50	0,328
0,5	2,00	0,300
0,6	1,667	0,279
0,7	1,428	0,256

Es de notar en primer lugar el elevado porcentaje de FeS que sale del reactor sin oxidar y los altos tiempos de residencia que será necesario dar al sólido en el reactor para obtener un rendimiento adecuado. Por otra parte no es conveniente utilizar un tiempo de residencia excesivo porque en este caso aumenta considerablemente las dimensiones de los reactores.

b) Cálculo de reactor y regenerador.— De un modo análogo a como calculábamos reactor y regenerador en el caso de las piritas, se han calculado para el caso de utilizar FeS como fuente de azufre para la obtención de SO₂ puro. En este caso los cálculos del reactor se simplifican por el hecho de que en él sólo tiene lugar una reacción de oxidación, en vez de las dos que allí tenían lugar.

En las tablas XI y XII se indican las características de reactores y regeneradores para la producción de SO₂ puro a partir de FeS.

No serán convenientes tiempos de residencia inferiores por el elevado porcentaje de FeS que queda sin oxidar. Tampoco serán convenientes tiempos de residencia mucho más elevados pues las dimensiones de los reactores serían excesivas.

Los datos indicados están calculados suponiendo una riqueza del 82,5% y que se utiliza, como en todas nuestras experiencias, un exceso del 100% de Fe_2O_3 . Se supone igualmente que el FeS que sale sin oxidar del reactor se oxidará por completo en el regenerador.

TABLA XI

Características de los reactores para la producción de SO_2 puro a partir de FeS de 82,5% de riqueza.

Temperatura de reacción, °C	900	900	900
Tiempo de residencia, horas	0,7	0,6	0,5
Porcentaje de FeS oxidado	74,4	72,1	70
Producción de SO_2 puro:			
Moles-Kg./hora	2,24	2,24	2,24
Kgs./hora	143,4	143,4	143,4
Tm./día	3,44	3,44	3,44
Sección transversal, m^2	1	1	1
Diámetro, metros	1,13	1,13	1,13
Altura, metros	8,35	7,15	5,97
Relación L/D	7,4	6,33	5,28
FeS alimentado (82,5% de riqueza) Kgs./hora	320	330	340,6
Oxidos recirculados desde el regenerador, Kgs./hora	9200	9197	9190
Carga reducida parcialmente que abandona el reactor, Kg/hr	9383	9390	9394
Carga de sólidos en el reactor, Kgs.	6568	5634	4697

TABLA XII

Características de los regeneradores correspondientes a los reactores indicados en la tabla XI, cuando se utiliza FeS del 82,5% de riqueza

Temperatura de reacción, °C	900 *	900 *	900 *
Tiempo de residencia en el regenerador, horas	1,38	1,43	1,45
Porcentaje de FeS oxidado	25,6	27,9	30
Sección transversal, m^2	3,88	3,92	4,12
Diámetro, metros	2,22	2,23	2,285
Altura, metros	4,41	4,39	4,27
Relación L/D	1,99	1,98	1,87
Producción de Fe_2O_3 (5,1% de Fe_3O_4 sobre el total de óxidos puros), Kgs./hora	9511	9518	9520
Contenido en ganga del óxido regenerado, %	18,00	18,05	18,1
Carga parcialmente reducida, procedente del reactor, que entra en el regenerador, Kgs./hr.	9383	9390	9394
Carga regenerada que retorna al reactor, Kgs./hora	9200	9197	9190
Carga regenerada, en exceso, que se extrae continuamente del sistema, Kgs./hora	311	320,7	330
Carga de sólidos en el regenerador, Kgs.	13450	13600	13820
Aire necesario, Moles-Kg./hora	26,05	26,4	27,7

* Esta temperatura habría de ser algo mayor para superar a la del reactor, que dada la baja conversión de FeS , no convendría disminuir. En cuanto utilizado en el trabajo experimental el no permitir trabajar a temperaturas muy elevadas, impidió la obtención de datos que disminuyeran los índices a mayor temperatura. Sin embargo en esta tabla son fines meramente comparativos.

3) Comparación de los resultados obtenidos.—

Son de notar, en primer lugar, los elevados porcentajes del azufre total de la pirita que se oxidan en el reactor incluso a temperaturas medias de 800°C y la relativamente pequeña influencia del tiempo de residencia sobre dichos porcentajes. Los tiempos de residencia sin embargo, influyen notablemente sobre la altura del reactor puesto que de ellos dependerá la cantidad de óxidos que ha de estar contenida continuamente en el mismo. En cuanto a los regeneradores se refiere, sus dimensiones son muy parecidas puesto que dependen solamente de la cantidad de óxidos que han de ser regenerados horariamente.

En cuanto a la riqueza de las piritas, como es natural, influye notablemente sobre las dimensiones de reactores y regeneradores puesto que de su mayor o menor contenido en ganga dependerá que sea mayor o menor la cantidad de sólidos que han de ser recirculados y por lo tanto, para los mismos tiempos de residencia, será mayor o menor, respectivamente, la cantidad de sólidos que habrá de estar contenida continuamente en reactores y regeneradores.

En el caso de que se utilice piritas de elevado contenido en ganga las dimensiones de reactores y regeneradores son elevadas, además la mayor cantidad de sólidos que han de ser recirculados supondrá una mayor dificultad desde el punto de vista de la transmisión de calor del regenerador al reactor.

Teniendo en cuenta que un 97-98% es la conversión media de azufre en SO_2 que se alcanza en muchos de los hornos de tostación de piritas con aire, que hoy utiliza la industria, se comprende que las conversiones de S en SO_2 puro indicadas en nuestros cálculos (97,1; 96 y 95,2%) son muy aceptables si se tiene en cuenta que en nuestro proceso, aparte de las ventajas de toda índole

(simplicidad de aparatos, de operación etc., etc.,) se eliminan las ulteriores etapas necesarias para la preparación de SO_2 puro a partir de la mezcla diluida (10-18% de S) resultante en los hornos aludidos, y por lo tanto, con las conversiones alcanzadas, nuestro proceso puede competir con gran ventaja desde un punto de vista económico con los hoy en uso.

La utilización del FeS como mineral de partida para la obtención de SO_2 puro no estará generalmente justificada, dado que un elevado porcentaje del FeS sale sin oxidar del reactor, a no ser que se encuentre aplicación para el SO_2 muy diluido que resultará de la regeneración de los óxidos con un porcentaje apreciable de FeS .

E) Consideraciones económicas.

Aparte de la industria del ácido sulfúrico, las principales industrias consumidoras de SO_2 son las del papel, para la obtención de lejías bisulfíticas con que preparar las pastas celulósicas, la de refrigeración, la de refinación de petróleos, la azucarera, la de colorantes, entre las principales.

En la fabricación de ácido sulfúrico, el anhídrido sulfuroso puro no sirve para su oxidación catalítica con oxígeno, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción que obliga a utilizar SO_2 diluido con aire a fin de poder mantener la temperatura en un nivel suficientemente bajo (aproximadamente 400°C) para que el equilibrio sea favorable, aunque para compensar la baja velocidad de reacción tenga que utilizarse un catalizador. En el caso de la industria papelera, sin embargo, con SO_2 puro, se podrían preparar lejías bisulfíticas más concentradas que acortarían la duración del lejiado, evitándose al mismo tiempo las pérdidas de azufre por formación de sulfatos debido a la

oxidación del SO_2 con el oxígeno diluyente. Del mismo modo, para preparar SO_2 puro necesario en las otras industrias citadas, hay que recurrir al procedimiento actual, de absorción, desabsorción, secado y compresión, que por sus muchas etapas ha de suponer inevitablemente un encarecimiento del producto final.

Si a las anteriores aplicaciones se añade la posibilidad de que el SO_2 pudiera ser convertido en azufre elemental por su reacción, por ejemplo, con el H_2S procedente de los gases de las refinerías de petróleo o de otras procedencias o aún por otros procedimientos que no son del caso, teniendo en cuenta la escasez progresiva de ese elemento, se comprenderá que el proceso que propugnamos podría cobrar alcances insospechados.

~~Los hechos indicados son suficientemente elocuentes, ahorrarnos ulteriores argumentos sobre la posible importancia de proceso industrial estudiado en la presente investigación.~~

VII.- CONCLUSIONES

A. REACCION ENTRE FeS Y Fe₂O₃

Como resultado de la investigación desarrollada sobre el proceso de oxidación del FeS con Fe₂O₃ en lecho de polvo fluidificado con SO₂, con el fin de obtener este gas puro, pueden darse las siguientes conclusiones:

1) Se consigue prácticamente la completa oxidación del sulfuro ferroso a SO₂ en un corto período de tiempo (en 25 minutos a 900°C).

2) La velocidad de reacción aumenta rápidamente con la temperatura. El efecto de esta variable puede ser expresado mediante la ecuación.

$$\frac{-dw}{w_0 \, dt} = 1,07 \cdot 10^6 \, e^{-36400/RT} \left(\frac{w}{w_0} \right)^{0,00413T-3,04}$$

3) El efecto del ^{exceso} ~~la concentración~~ del ^{FeS} Fe₂O₃ sobre la velocidad de reacción, es despreciable en tanto que la relación Fe₂O₃/FeS sea superior a 2 - 2,5 veces la estequiométrica.

4) La naturaleza del óxido férrico no ejerce influencia sensible sobre la velocidad de reacción.

5) La velocidad de reacción disminuye rápidamente hacia el final de la misma. Esta disminución de la velocidad puede explicarse por la acción del bloqueo del Fe₃O₄ que se forma alrededor de las partículas de FeS.

6) El empleo de un proceso continuo de fluidificación para la oxidación de FeS a SO₂, no resultaría satisfactorio debido a los largos tiempos de residencia que serían necesarios para

alcanzar una conversión elevada, lo que implicaría grandes dimensiones en los reactores correspondientes.

B. REACCION ENTRE FeS_2 Y Fe_2O_3

Las siguientes conclusiones pueden ofrecerse como resultado de la investigación desarrollada sobre la oxidación de piritas con óxido férrico en lecho fluidificado con SO_2 con miras a la obtención de este gas puro:

1) La completa oxidación de la pirita a SO_2 , se alcanza con gran rapidez (mucho mayor que en el caso del FeS), en cinco minutos a 900°C .

2) La reacción transcurre siempre en dos períodos, durante el primero la velocidad de reacción permanece constante, luego sobreviene un período de velocidad decreciente. La duración del primer período crece al disminuir la temperatura extendiéndose como máximo hasta que el contenido de azufre residual es del 50%.

3) El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción a niveles elevados, aunque apreciable, es mucho menos marcado que en el caso del FeS , debido a la considerable velocidad de reacción que se alcanza ya a temperaturas medias (800°C) el efecto de la temperatura se difumina al agotarse progresivamente el azufre del lecho.

4) Para el período de velocidad de reacción decreciente, representable por una ecuación del tipo $-dW/W_0 \, d\theta = K (W/W_0)^M$, se calculó una energía de activación aparente de sólo 3.500 Kcal por mol-g.

5) La naturaleza de la pirita no ejerce efecto sensible

sobre la velocidad de reacción.

6) La disminución final de la velocidad de reacción, pue de atribuirse, como en el caso del FeS , al efecto de bloqueo del Fe_3O_4 producido.

7) El FeS que resulta al perder la pirita su primer átomo de azufre, es un FeS en estado especial de activación, oxidable con una velocidad muy superior a la correspondiente al FeS de la pirrotina.

8) La obtención de anhídrido sulfuroso puro mediante oxidación de la pirita con óxido férrico en lecho de polvo fluidificado ^{podría ser} viable desde un punto de vista comercial, sobre todo para piritas ricas, pero también para piritas más pobres, aunque en este último caso la mayor proporción de ganga exigirá un aumento notable de las dimensiones de los reactores. Para unas y otras se han calculado las dimensiones de los reactores para llevar a cabo su oxidación a SO_2 con un rendimiento superior al 95%, así como las de los regeneradores donde efectuar la reoxidación de los óxidos de hierro reducidos.

VIII-- RECOMENDACIONES

1) Se recomienda se estudie con más detenimiento el efecto de las siguientes variables en el proceso de oxidación del FeS : Velocidad superficial del gas, presión de SO_2 y tamaño de partículas de FeS .

2) Asimismo sería conveniente estudiar el efecto de las siguientes variables en el caso de la oxidación de piritas: relación inicial $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$, velocidad superficial del gas, presión de SO_2 y tamaño de las partículas de FeS_2 .

3) Recomendamos finalmente, se estudie en escala semi-industrial el proceso continuo de obtención de SO_2 puro a partir de piritas por oxidación con Fe_2O_3 en lecho de polvo fluidificado.

II.- APENDICES

A. DETALLES DE APARATO Y PROCEDIMIENTO

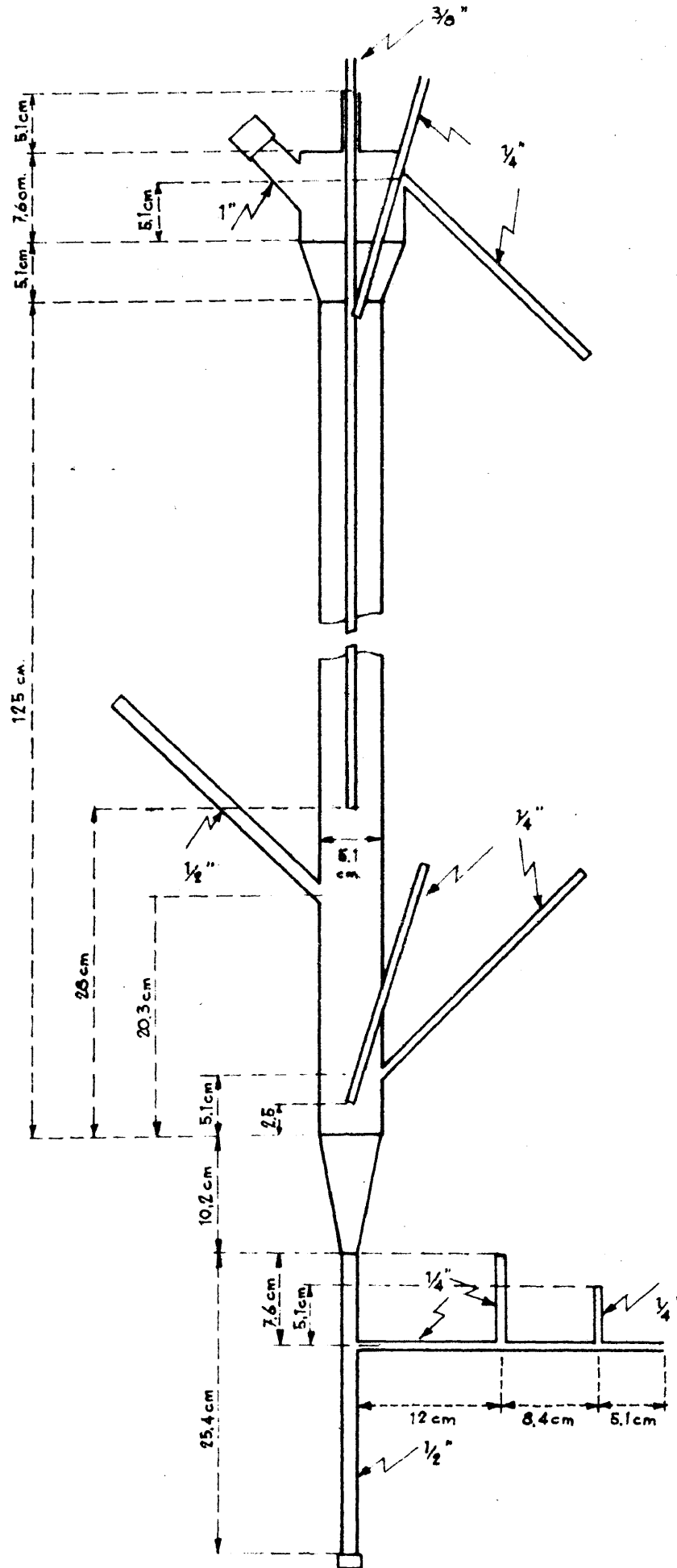
1. Construcción del reactor.

Se trabajó con el mismo reactor utilizado en investigaciones que precedieron a la actual en el Laboratorio donde se desarrolló el presente estudio. Se utilizó exclusivamente acero inoxidable tipo 316 (Ni - Cr - Mo) en su construcción. En la figura 51 se indican a escala las dimensiones y emplazamiento de las distintas conexiones.

El cuerpo principal del reactor fué un tubo de 5,1 cm. de diámetro interno y 1,25 m. de altura, con una sección cónica en la base y una sección ensanchada en la parte superior. El Fe_2O_3 se cargó en el reactor a través del tubo de una pulgada de diámetro (tamaño nominal), que se cerraba al final de la carga mediante un tapón roscado. Tanto la carga del FeS ó FeS_2 como la descarga del lecho se realizan por tubos de $\frac{1}{2}$ pulgada. Todas las demás tubuladuras laterales son de $\frac{1}{4}$ de pulgada.

Dos pares termoelectrónicos fueron instalados en el eje central dentro de una funda metálica, constituida por un tubo de $\frac{3}{8}$ de pulgada que se introducía por la parte superior del reactor y llegaba hasta 28 cm. del fondo de la sección cilíndrica del mismo. Otro par termoelectrónico con su funda correspondiente se introducía por una tubuladura lateral hasta 2,5 cm. del fondo.

Las tubuladuras laterales de entrada y salida de los gases así como las tomas de presión están dispuestas según se aprecia en la mencionada figura.



ESQUEMA DEL REACTOR
Fig. 51

2. Toma de muestras.

a) De sólidos.-

La toma de muestras de sólido se realiza mediante el dispositivo esquematizado en la figura 2, dicho dispositivo consiste en un recipiente de acero en el que se hace el vacío, con lo cual al abrir la llave que comunica con el reactor, sale una pequeña cantidad de sólido. Se cierra al mismo tiempo la comunicación y el vacío y se deja enfriar el sólido dentro del recipiente. Una vez frío se abre la llave de compuerta inferior y se extrae el sólido.

El dispositivo permite purgar el recipiente previamente si es necesario.

b) De gas.-

El SO_2 que sale del sistema por la válvula de mercurio es arrastrado por una pequeña corriente de nitrógeno puro y pasa por el tren de absorción consistente en dos botellas en serie con solución de carbonato sódico aproximadamente del 5%. Periódicamente actuando sobre un sistema de llaves de tres pasos, se cambia el tren de absorción.

3. Dispositivos de medida.

a) Pares termoelectrónicos.-

El control de la temperatura se ha realizado mediante tres pares termoelectrónicos de Alumel-Chromel. La construcción de dichos pares se realizó mediante dos alambres, uno de alumel y el otro de Chromel, de longitud conveniente; dichos alambres se arrollaron por un extremo en una longitud de 3 ó 4 milímetros y se soldó la punta utilizando la llama reductora del soplete oxiacetilénico sin utilizar fundente de ninguna clase. Los dos conductores se introducen en unos aislantes adecuados constituidos por

cilindros de material refractario de unos 2 cm. de longitud y un diámetro de unos 3 ó 4 mm. que longitudinalmente presentan unos orificios que permiten la entrada de los conductores. Los pares así contruidos se introducen con una funda metálica a la altura conveniente del reactor.

Por la parte superior del reactor, como ya hemos indicado, se introdujeron dos pares termoelectricos, a diferentes alturas de aquél. Los conductores de estos dos pares iban introducidos en cilindros de refractario como los antes indicados pero con 4 orificios longitudinales que permiten la entrada de los conductores respectivos.

El material refractario aludido tiene por objeto evitar el contacto de los conductores entre sí o con la funda metálica y sólo dejan al descubierto los extremos que forman la soldadura caliente.

Los conductores de los pares, a la salida de la funda metálica, se aíslan con unas fundas de plástico y se conectan a un conmutador que permite la rápida lectura de las fuerzas electromotrices de cualquiera de los pares, mediante un potenciómetro muy sensible. En la bibliografía se encuentran tablas que relacionan la fuerza electromotriz con la temperatura. En la tabla XIII se presenta dicha correspondencia para el caso de los pares Alumel-Chromel.

TABLA XIII

Equivalencia entre f.e.m. (millivolts) y temperatura (°C) para termopares Alumel-Chromel
(Soldadura fría a 0°C)

°C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0	0	0,40	0,80	1,20	1,61	2,02	2,43	2,85	3,26	3,68	4,1
100	4,10	4,51	4,92	5,33	5,73	6,13	6,53	6,93	7,33	7,73	8,1
200	8,13	8,53	8,93	9,34	9,74	10,15	10,56	10,97	11,38	11,80	12,2
300	12,21	12,62	13,04	13,45	13,87	14,29	14,71	15,13	15,55	15,97	16,3
400	16,39	16,82	17,24	17,66	18,08	18,50	18,93	19,36	19,78	20,21	20,6
500	20,64	21,07	21,49	21,92	22,34	22,72	23,20	23,62	24,05	24,84	24,9
600	24,90	25,33	25,75	26,18	26,60	27,03	27,45	27,87	28,29	28,72	29,1
700	29,14	29,56	29,98	30,40	30,82	31,23	31,65	32,07	32,48	32,90	33,3
800	33,31	33,71	34,12	34,53	34,94	35,35	35,75	36,16	36,56	36,96	37,3
900	37,36	37,76	38,16	38,56	38,96	39,35	39,75	40,14	40,53	40,92	41,3
1000	41,31	41,70	42,08	42,47	42,86	43,24	43,62	44,00	44,38	44,76	45,1
1100	45,14	45,52	45,89	46,27	46,64	47,01	47,38	47,75	48,12	48,48	48,8
1200	48,85	49,21	49,57	49,94	50,29	50,65	51,00	51,36	51,71	52,06	52,4
1300	52,41	52,75	53,10	53,45	53,79	54,13	54,47	54,81	55,15	55,48	55,8

Se han realizado experiencias de determinación de puntos fijos (temperatura de ebullición del azufre), para la comprobación de dichas tablas, encontrándose resultados en perfecto acuerdo con las mismas. Igualmente se aseguró que el conmutador no introducía ninguna f.e.m. extraña, coincidiendo las lecturas realizadas con el conmutador y sin él.

b) Manómetros.--

Las medidas de presión se realizaron mediante tubos manométricos de vidrio, en una de cuyas ramas tienen una llave que permite estrechar a voluntad la sección de la misma, de modo que pueden reducirse al mínimo las oscilaciones del líquido manométrico producidas por fluctuaciones en el lecho del reactor.

c) Diafragmas u orificios medidores.--

Puesto que los gastos gaseosos que habían de medirse eran relativamente pequeños, se utilizan como orificios, cortos trozos de tubo de vidrio capilar (0,5 - 1,5 mm. de diámetro), situados entre T de vidrio para permitir la medida de la depresión.

La temperatura y presión estática del gas después de atravesar el orificio fueron medidas con objeto de efectuar las correcciones que se indican a continuación.

Todos los orificios fueron debidamente calibrados haciendo pasar por ellos, nitrógeno o aire, que a su vez era medido por un contador de gas de capacidad adecuada y de precisión recientemente contrastada.

El gasto se relacionó con la depresión a través del orificio, representando $q_{p.0.} \sqrt{P_{p.0.} \cdot M/T_{p.0.}}$ frente a la diferencia de presiones (22). En la anterior expresión:

$q_{p.0.}$ = litros por segundo en condiciones post-orificio

$P_{p.o.}$ = presión absoluta post-orificio mm. Hg.

M = peso molecular del gas.

$T_{p.o.}$ = temperatura absoluta post-orificio °K

Los cálculos y gráficas correspondientes se reflejan en las tablas XIV y XV y en las figuras 52 y 53.

TABLA XIV

Calibración orificio medidor de aire

Δh ft"	$P_{p.o.}$ mm. Hg	$T_{p.o.}$ °K	$\sqrt{\frac{P_{p.o.} M}{T_{p.o.}}}$	$q_{p.o.}$ lit/seg	$C_{po} \sqrt{\frac{P_{p.o.} M}{T_{p.o.}}}$	Condiciones
39,85	767,8	298	8,90	0,101	0,898	Gas = aire
30,8	765,8	298	8,88	0,0864	0,767	$P_{atm} = 757,7 \text{ mm.}$ $t_a = 25^\circ C$
23,1	762,8	298	8,85	0,0746	0,661	
10,85	761,5	298	8,845	0,0504	0,446	
2,4	759,6	298	8,84	0,0225	0,1988	

TABLA XV

Calibración orificio medidor de N_2 (o de SO_2)

Δh ft"	$P_{p.o.}$ mm. Hg	$T_{p.o.}$ °K	$\sqrt{\frac{P_{p.o.} M}{T_{p.o.}}}$	$q_{p.o.}$ lit/seg	$C_{po} \sqrt{\frac{P_{p.o.} M}{T_{p.o.}}}$	Condiciones
40,7	772,9	299	8,5	0,1312	1,115	Gas = N_2
29,6	768,5	299	8,47	0,1148	0,971	$P_{atm} = 757,7 \text{ mm.}$ $t_a = 26^\circ C$
19,3	765,9	299	8,46	0,0906	0,766	
9,2	762,1	299	8,45	0,0594	0,502	
3,4	759,6	299	8,43	0,0313	0,264	

4. Condiciones de fluidificación.

Los tamaños de partícula y las velocidades de gas, óptimos para la fluidificación, de los materiales utilizados en nuestras experiencias, fueron determinadas en investigaciones pre-

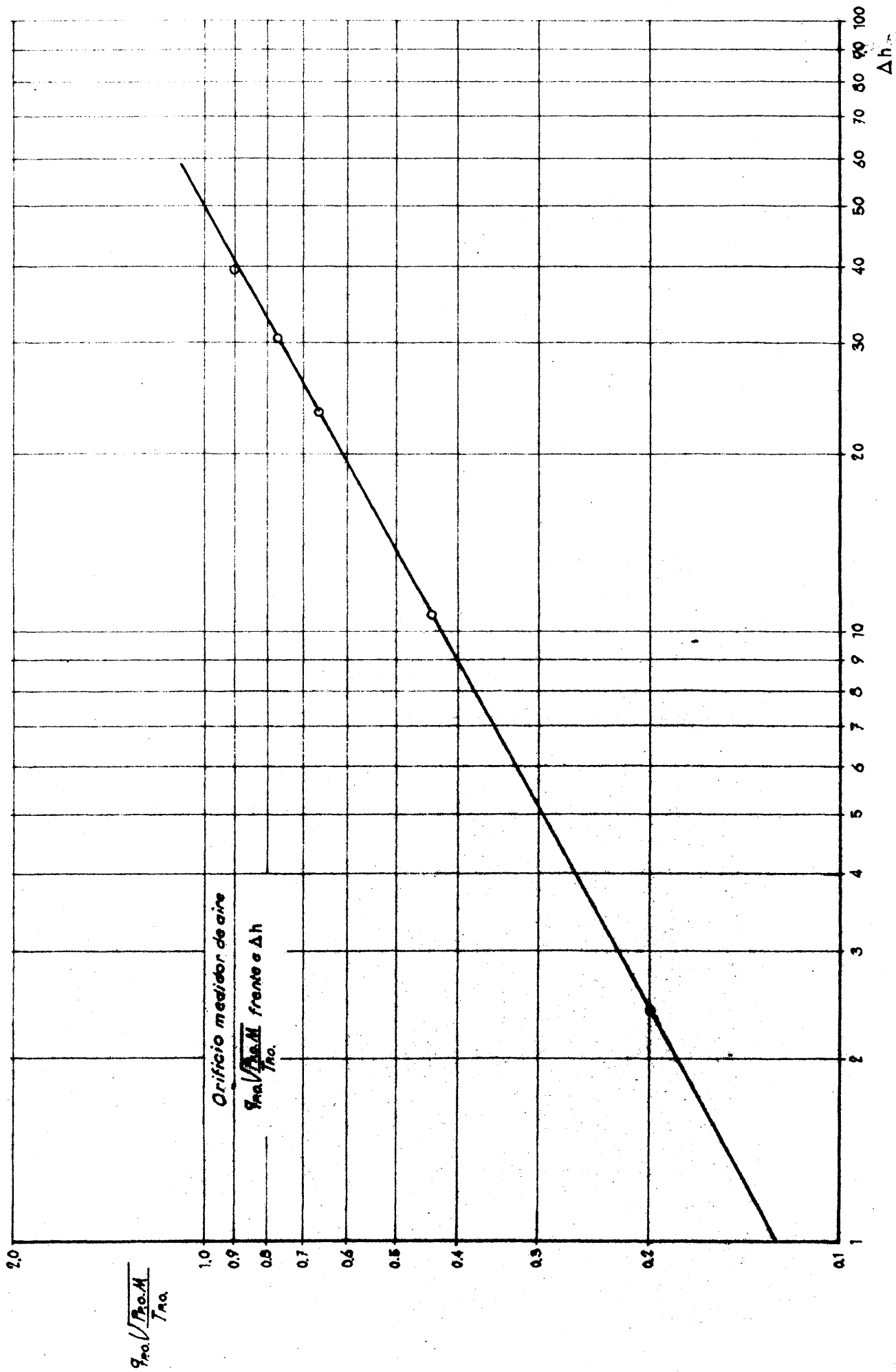


Fig. 52

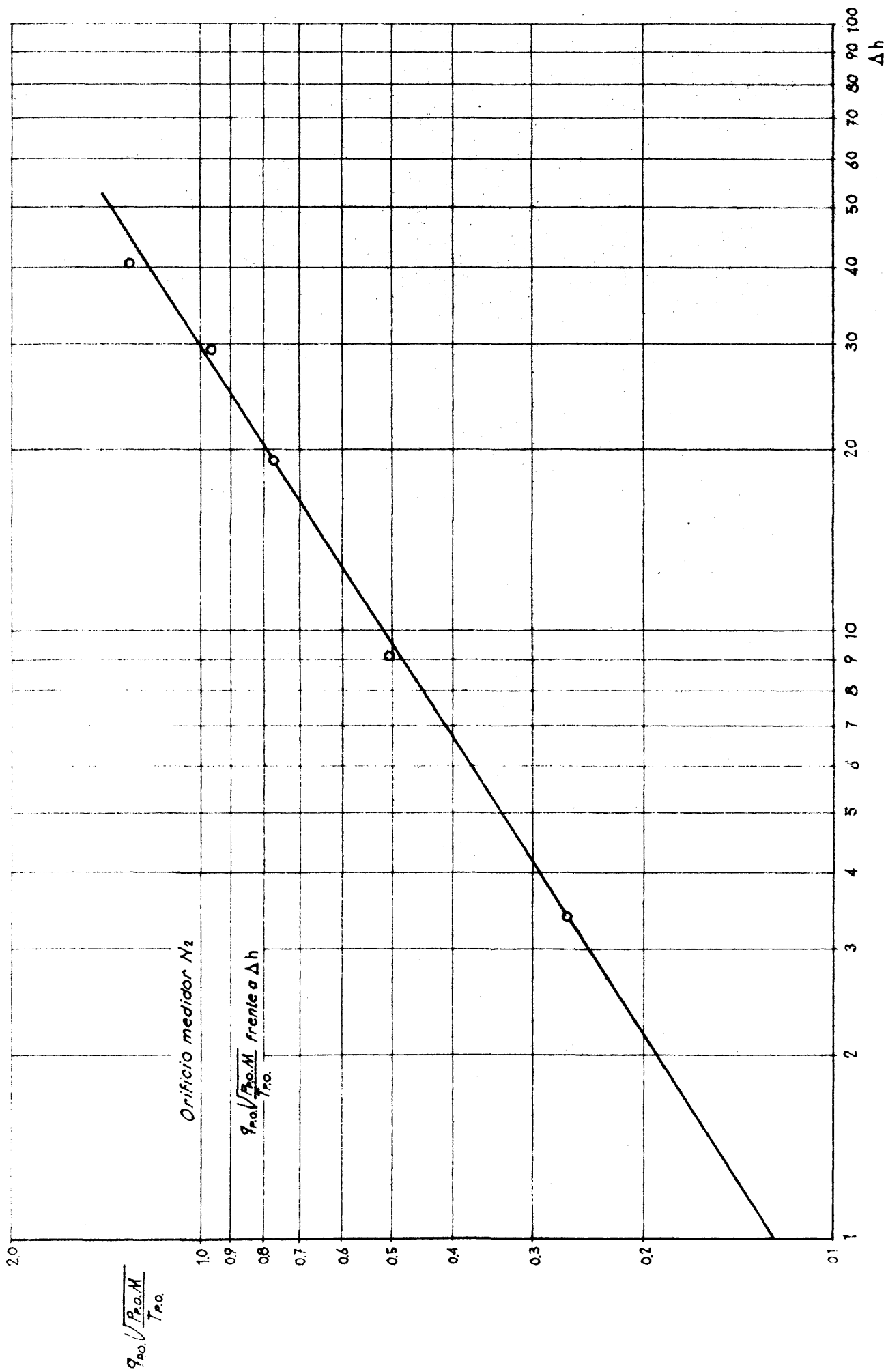


Fig. 53

vias (18). Pueden resumirse así:

Oxido férrico procedente de piritas de Tarsis:

Tamaño de partículas: entre 60 y 200 mallas/pulg.
(0,025 - 0,0074 cm)

Velocidad de gas: 0,10 - 0,20 m/seg. y mejor aún si esta velocidad se restringe a 0,12 - 0,18 m/seg. Velocidades inferiores a las indicadas pueden determinar la formación de canales. Con velocidades superiores se alcanzaría una menor densidad de polvo en el lecho y sería mayor la cantidad de aquél que arrastraría el gas efluyente, llegándose, si aquellas fueran excesivas, a formarse grandes zonas vacías o "slugs", con el consiguiente detrimento en la interacción sólido-gas.

Oxido férrico "Finos Aragón":

Tamaño de partículas: entre 60 y 150 mallas/pulg.
(0,025 - 0,0105 cm)

Velocidad de gas: entre 0,06 y 0,16 m/seg. y mejor aún si se restringe a 0,08 - 0,14 m/seg.

Las condiciones de fluidificación para mezclas de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 no difieren mucho de las indicadas.

5. Métodos analíticos.

Para la determinación del azufre contenido en minerales de hierro se ha utilizado el método de Fresenius: Una cantidad exactamente pesada de problema se mezcla con 12 veces su peso de una mezcla de carbonato sódico y nitrato potásico en la proporción de 4:1. Se coloca en un crisol de níquel y se lleva a cabo la fusión oxidante elevando suavemente la temperatura y procurando no sobrepasar mucho la de fusión. La mezcla fundida se disuelve en agua caliente, se filtra y se descomponen los carbonatos con ácido clorhídrico concentrado. Se evapora a sequedad en cápsula de porcelana a baño maría. Se agregan 15 cc. HCl

y se vuelve a evaporar a sequedad afin de eliminar los nitratos que más tarde molestarían en la determinación gravimétrica de los sulfatos. El residuo se disuelve en agua destilada, se filtra y se diluye hasta 350 cc. Se calienta hasta ebullición y se agregan rápidamente 10 cc. de solución de cloruro bórico doble normal, diluidos hasta 100 c.c. y calentados a ebullición. El precipitado de sulfato bórico se deja reposar durante una hora y se filtra sobre crisol de Gooch.

El procedimiento del análisis que se ha seguido para la determinación del hierro en los óxidos es el que se recomienda, para el caso de óxidos fuertemente calcinados, en el tratado de Análisis Cuantitativo de W.D. Treadwell.

El anhídrido sulfuroso procedente de la oxidación del sulfuro ferroso o de las piritas se recoge absorbiéndolo en una solución de carbonato sódico. La valoración del sulfito formado se efectúa yodimétricamente. Una pequeña muestra de la solución de sulfito exactamente medida se vierte sobre otra cantidad también medida de solución 0.1 N de yodo, a la que se ha añadido el HCl suficiente para conseguir que el medio sea ácido. Se diluye con agua destilada y se valora el yodo en exceso con solución 0.1 N de tiosulfato sódico.

B.- METODOS DE CALCULO

Como ejemplo de los métodos de cálculo utilizados en la presente investigación, vamos a desarrollar de un modo completo los cálculos realizados sobre el ciclo A-1.

1. Cálculo de las condiciones en el reactor.

a) Cálculo de la temperatura.-

Lectura media de los pares termoelectrónicos = 36,8 mV

$$t_a = 16^{\circ}\text{C}$$

Corrección correspondiente a la soldadura fría = 0,6 mV
(deducida de la tabla XIII)

Lectura corregida de los pares termoelectrónicos =
 $= 36,8 + 0,6 = 37,4 \text{ mV}$

Temperatura correspondiente = 900°C
(deducida de la tabla XIII)

b) Cálculo de las presiones.-

$$P_{\text{atm.}} = 762,8 \text{ mm. de Hg.}$$

$$\Delta P_{\text{sup.}} = 72,4 \text{ mm. de Hg.}$$

$$\Delta P_{\text{react.}} = 85,0 \text{ mm. de Hg.}$$

$$P_{\text{sup.}} = 762,8 + 72,4 = 835,2 \text{ mm Hg.}$$

$$P_m = 835,2 + 85,0/2 = 835,2 + 42,5 = 877,7 \text{ mm Hg} + 1,153 \text{ atm.}$$

c) Cálculo del gasto de entrada de SO_2 .-

$$\Delta P_{p.o.} = 165,2 \text{ mm de Hg.} ; P_{p.o.} = 762,8 + 165,2 = 928,0$$

$$\Delta h = 25 \frac{1}{2}''$$

$$t_{p.o.} = 18^{\circ}\text{C}$$

$$q_{p.o.} \sqrt{\frac{P_{p.o.} \cdot M}{T}} = 0,895$$

(valor deducido de la fig. 53)

$$T_{p.o.} = 273 + 18 = 291^{\circ}\text{K}$$

$$\sqrt{\frac{P_{p.o.} \cdot M}{T}} = \sqrt{\frac{(928,0)(64)}{291}} = 14,26$$

$$q_{p.o.} = \frac{q_{p.o.} \sqrt{\frac{P_{p.o.} \cdot H}{T}}}{\sqrt{\frac{P_{p.o.} \cdot H}{T}}} = \frac{0,895}{14,26} = 0,0628 \text{ litros/seg.}$$

d) Cálculo de la velocidad superficial de SO₂--

$$t_{\text{reactor}} = 900^{\circ}\text{C} = 1173^{\circ}\text{K}$$

$$q = 0,0628 \frac{928}{877,7} \frac{1173}{291} = 0,268 \text{ litros/seg.}$$

$$D_{\text{reactor}} = 5,08 \text{ cm.}$$

$$S, \text{ sección transversal reactor} = \frac{(3,14)(5,08)^2}{4} = 20,2 \text{ cm}^2$$

$$V = \frac{q}{S} = \frac{268 \text{ cm}^3/\text{seg.}}{20,2 \text{ cm}^2} = 13,28 \text{ cm/seg.} = 0,1328 \text{ m/seg.}$$

e) Cálculo de la relación inicial moles Fe₂O₃/moles-FeS.--

2000 Fe₂O₃ del 90% de riqueza = 1800 gr de Fe₂O₃ puro

$$U_0 = \frac{1800}{159,7} = 11,26 \text{ moles de Fe}_2\text{O}_3 \text{ puro}$$

60 grs. FeS del 82,5% de riqueza = 49,5 grs de FeS puro

$$W_0 = \frac{49,5}{87,8} = 0,563 \text{ moles de FeS puro}$$

$$\frac{U_0}{W_0} = \frac{11,26}{0,563} = 20$$

2. Cálculo del tamaño medio de las partículas.

Para poder dar un tamaño medio de las partículas del óxido férrico precedente de piritas utilizado en nuestras experiencias, se ha verificado un análisis de tamizado del mismo, con los resultados que se indican en la tabla XVI

TABLA XVI

**Cálculo del tamaño medio de las partículas de Fe_2O_3
procedente de piritas**

Nº de mallas	abertura de malla en cm.	tamaño medio D_1 en cm.	Cantidad reco gida, M_1 en gr.	M/D_1
50 - 60	0,0297-0,0250	0,0273	6,0	220
60 - 80	0,0250-0,0177	0,0213	34,6	1624
80 -100	0,0177-0,0149	0,0163	22,7	1393
100 -150	0,0149-0,0105	0,0127	27,7	2181
150 -200	0,0105-0,0074	0,0089	<u>9,0</u>	<u>1011</u>
$\Sigma M_1 = 100$ $\Sigma M_1/D_1 = 6429$				

El tamaño medio D_p de las partículas, que puede definirse como el que tendría una partícula hipotética que tuviera la misma forma y superficie específica representativa del conjunto, puede calcularse por la expresión

$$1/D_p = \frac{\Sigma M_1/D_1}{\Sigma M_1}$$

luego, en nuestro caso $1/D_p = 6429/100$, de donde $D_p = 0,0154$ cm.

3. Cálculo de la fracción de FeS que resta en el reactor al cabo de un tiempo dado.

El control de la reacción se lleva a cabo por análisis del SO_2 producido en la reacción. El SO_2 se hace burbujear durante un período de tiempo determinado a través de dos frascos en serie, A y B, que contienen una solución de carbonato sódico del 5%. Las muestras A se diluyeron hasta 1 litro en matraz aforado, las B se analizaron en su totalidad. En la siguiente tabla XVII, se dan los datos de los análisis del ciclo A-1.

TABLA XVII

Datos de los análisis del ciclo A-1

•	Muestra	cc.	cc. I ₂ 0,1 N	cc. tiosulfato	Muestra	cc. I ₂ 0,1 N	cc. tiosulfato
(mla.)	Nº	tomados	añadidos	0,1 N restantes	Nº	añadidos	0,1 N restantes
2	1A	10	40	11,55	1B	40	3,2
6	2A	10	40	12,1	2B	40	28,8
12	3A	10	40	20,1	3B	20	19,5
20	4A	10	20	8,0	4B	10	10,15
30	5A	10	20	15,2	5B	10	10,15
50	6A	10	20	9,4	6B	10	10,15

factor de la solución de $I_2 = 1,003$

id. id. tiesulfato = 0,988

Para la muestra 1A:

Vol. I_2 0,1 N añadido = $(40)(1,003) = 40,12$

Vol. tiesulfato 0,1 N
gastado = $(11,55)(0,988) = 11,42$

Vol. I_2 0,1 N consumido
por el SO_2 = $40,12 - 11,42 = 28,70$

Vol. I_2 0,1 N que corres- $(28,70)(1000)$
ponde a la muestra total = $\frac{\quad}{10} = 2870$

Para la muestra 1B:

Vol. I_2 0,1 N añadido = $(40)(1,003) = 40,12$

Vol. tiesulfato 0,1 N
gastado = $(3,2)(0,988) = 3,16$

Vol. I_2 0,1 N consumido
por la muestra total = $40,12 - 3,16 = 36,96$

Para la muestra 1 total:

Vol. I_2 0,1 N consumido por el SO_2 = $2870 + 36,96 = 2907$

1 cc. de I_2 0,1 N equivale a 0,0044 grs. de FeS

FeS que ha reaccionado = $(2907)(0,0044) = 12,82$ grs.

De modo análogo se procede con las demás muestras. Sumando el FeS que corresponde a cada una de ellas se tendrá el FeS que ha reaccionado desde el principio del ciclo y por diferencia a la cantidad inicial, W_0 , el que queda en el lecho sin reaccionar, W . Bastará dividir este valor por W_0 para tener la fracción del FeS inicial que resta en el lecho, W/W_0 , en cada momento.

4. Cálculo de la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción = dw/W_0 $d\theta$ en un momento determinado θ , vendrá dada por la pendiente de la curva W/W_0 frente a θ ,

en el punto correspondiente. Dichas pendientes han sido medidas cuidadosamente, tomando el valor medio de repetidas determinaciones.

5. Cálculo de la relación U/W en cualquier momento.

De la reacción $\text{FeS} + 10 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 7 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$ si representamos por:

W_0 = moles iniciales de FeS

W = moles de FeS que quedan al cabo del tiempo θ

U_0 = moles iniciales de Fe_2O_3

U = moles de Fe_2O_3 que quedan al cabo del tiempo θ

se tendrá:

$$U = U_0 - (W_0 - W) \cdot 10 \quad \text{por lo que}$$

$$\begin{aligned} \frac{U}{W} &= \frac{U_0}{W} - 10 \left(\frac{W_0}{W} - 1 \right) = \frac{U_0}{W_0} \frac{W_0}{W} - 10 \left(\frac{W_0}{W} - 1 \right) = \\ &= \frac{W_0}{W} \left(\frac{U_0}{W_0} - 10 \right) + 10 = \frac{U_0/W_0 - 10}{W/W_0} + 10 \end{aligned}$$

Por ejemplo, al tiempo $\theta = 6$ minutos, cuando $W/W_0 = 0,492$,

será:

$$\frac{U}{W} = \frac{20 - 10}{0,492} + 10 = 30,35$$

6. Integración de ecuaciones de velocidad.

Integración de la ecuación $-\frac{dW}{W_0 d\theta} = K \left(\frac{W}{W_0} \right)^n$

Separando variables:

$$-\frac{dW}{W^n} = \frac{K d\theta}{W_0^n - 1} \quad \text{de donde}$$

$$-\int_{W_0}^W \frac{dW}{W^n} = \frac{K}{W_0^n - 1} \int_0^\theta d\theta \quad \text{o integrando}$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{W^{n-1}} \right] W = \frac{K}{W_0^{n-1}} \quad \text{es decir}$$

$$\frac{1}{W^{n-1}} - \frac{1}{W_0^{n-1}} = \frac{K(n-1)}{W_0^{n-1}}$$

pasando $\frac{1}{W_0^{n-1}}$ al 2º miembro, se tendrá

$$\frac{1}{W^{n-1}} = \frac{1}{W_0^{n-1}} + \frac{K(n-1)}{W_0^{n-1}} \quad \text{y multi-}$$

plicando ambos miembros por W_0^{n-1} , resulta finalmente

$$\left(\frac{W_0}{W} \right)^{n-1} = 1 + K(n-1)$$

7. Cálculo de la energía aparente de activación.

La determinación de la energía de activación por el método de gráficos, a partir de la curva de la figura 28 (pág. 66) resulta muy errónea y es más exacto el procedimiento analítico, - bien aplicando el método de los promedios o el de los mínimos cuadrados.

La ecuación es de la forma $K = C e^{-\Delta E^*/RT}$. Tomando logaritmos tendremos: $\ln K = \ln C - \Delta E^*/RT$ y pasando a los logaritmos decimales: $\log K = \log C - \Delta E^*/2,303RT$.

Los valores experimentales resumidos en la tabla XXXVIII (pag. 165), nos permitirán construir la tabla XVIII

TABLA XVIII

Cálculos necesarios para la determinación de la energía aparente de activación. Reacción entre FeS y Fe_2O_3 .

t °C	T °K	K (min.^{-1})	$\log K$	$1/(2,303)(1,98)(T)$
900	1173	0,160	- 0,795880	0,000186992
850	1123	0,098	- 1,008774	0,000195317
825	1098	0,061	- 1,214670	0,000199736
800	1073	0,045	- 1,346787	0,000204418
750	1023	0,0165	- 1,782516	0,000214410

Podemos pues, plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} - 0,795880 &= \log C - 0,000186992 \Delta E^* \\ - 1,008774 &= \log C - 0,000195317 \Delta E^* \\ - 1,214670 &= \log C - 0,000199736 \Delta E^* \\ - 1,346787 &= \log C - 0,000204418 \Delta E^* \\ - 1,782516 &= \log C - 0,000214410 \Delta E^* \end{aligned} \right\}$$

Método de los promedios.

Sumando las dos primeras y las tres últimas de las ecuaciones anteriores, se tendrá:

$$\left. \begin{aligned} - 1,804654 &= 2 \log C - 0,000382309 \Delta E^* \\ - 4,343973 &= 3 \log C - 0,000618564 \Delta E^* \end{aligned} \right\}$$

Resolviendo este sistema resulta:

$$\Delta E^* = 36400 \text{ Kcal/mol-Kg.}$$

$$C = 1,07 \cdot 10^6 \text{ min.}^{-1}$$

Método de los mínimos cuadrados.

Multiplicando el sistema de cinco ecuaciones antes planteado, por los coeficientes de las incógnitas $\log C$ y por los de ΔE^* , tendremos, en el primer caso, las mismas ecuaciones y en el segundo, las siguientes (cuyos términos están todos multiplicados por 10000):

$$\left. \begin{aligned} - 1,488228 &= 1,86992 \log C - 0,000349657 \Delta E^* \\ - 1,970305 &= 1,95317 \log C - 0,000381485 \Delta E^* \\ - 2,429440 &= 1,99736 \log C - 0,000400036 \Delta E^* \\ - 2,753076 &= 2,04418 \log C - 0,000417867 \Delta E^* \\ - 3,821877 &= 2,14410 \log C - 0,000459712 \Delta E^* \end{aligned} \right\}$$

Sumando respectivamente las cinco ecuaciones anteriores y estas cinco ahora planteadas, resulta el sistema siguiente:

$$\left. \begin{aligned} - 6,148627 &= 5 \log C - 0,001000837 \Delta E^* \\ -12,462926 &= 10,00873 \log C - 0,002008757 \Delta E^* \end{aligned} \right\}$$

Este sistema resuelto da:

$$\Delta E^* = 36360 \text{ Kcal/mol-Kg.}$$

$$C = 1,1 \cdot 10^6 \text{ min.}^{-1}$$

Vemos pues, que ambos métodos dan valores suficientemente exactos dentro de los errores experimentales.

8. Cálculo del orden de reacción.

En la figura 29 (pág. 67) vienen representados los valores del orden de reacción, n , frente a los valores de la temperatura absoluta T , encontrándose que dentro de los errores experimentales, los distintos puntos quedan alineados en una recta. Por medida directa de la pendiente y la ordenada en el origen, se encuentra que aquella recta viene representada por la ecuación

$$n = 0,00413 T - 3,04$$

C. CÁLCULO DE REACTORES PARA PROCESOS CONTINUOS

1. Cálculo de reactores para la oxidación de pirita.-

- a) Cálculo de la fracción del azufre inicial de la pirita que sale sin oxidar del reactor en función del tiempo de residencia del sólido en el mismo.-

Se realiza por integración gráfica de la ecuación

$v = \int_0^1 f d(e^{-\alpha \theta})$ (véase pág. 101). En la tabla XIX se realiza el cálculo de los valores de $e^{-\alpha \theta}$ para distintos valores del tiempo de residencia de la pirita en el reactor, correspondientes a una temperatura de reacción de 800°C.

TABLA XIX

Cálculo de los valores de $e^{-\alpha \theta}$ para distintos tiempo de residencia de la pirita en el reactor, a 800°C

θ (min)	f	$e^{-\alpha \theta}$		
		$\theta_R = 10 \text{ min.}$ $\alpha = 0,1 \text{ min}^{-1}$	$\theta_R = 20 \text{ min.}$ $\alpha = 0,05 \text{ min}^{-1}$	$\theta_R = 30 \text{ min.}$ $\alpha = 0,033 \text{ min}^{-1}$
0,25	0,7	0,975	0,987	0,992
0,50	0,385	0,932	0,975	0,981
1	0,195	0,905	0,952	0,967
2	0,095	0,818	0,905	0,936
3	0,055	0,741	0,860	0,905
4	0,030	0,670	0,818	0,874
5	0,020	0,606	0,778	0,846
8	0,011	0,495	0,670	0,766

En la figura 54 se realizan las integraciones gráficas obteniéndose los resultados que se indican en la figura y en la tabla III (pág. 102),

REACCION ENTRE FeS_2 y Fe_2O_3

CALCULO GRAFICO DE LA INTEGRAL $U = \int_0^1 f d(e^{-\eta\theta})$ PARA DISTINTOS TIEMPOS DE RESIDENCIA

$T = 800^\circ\text{C.}$

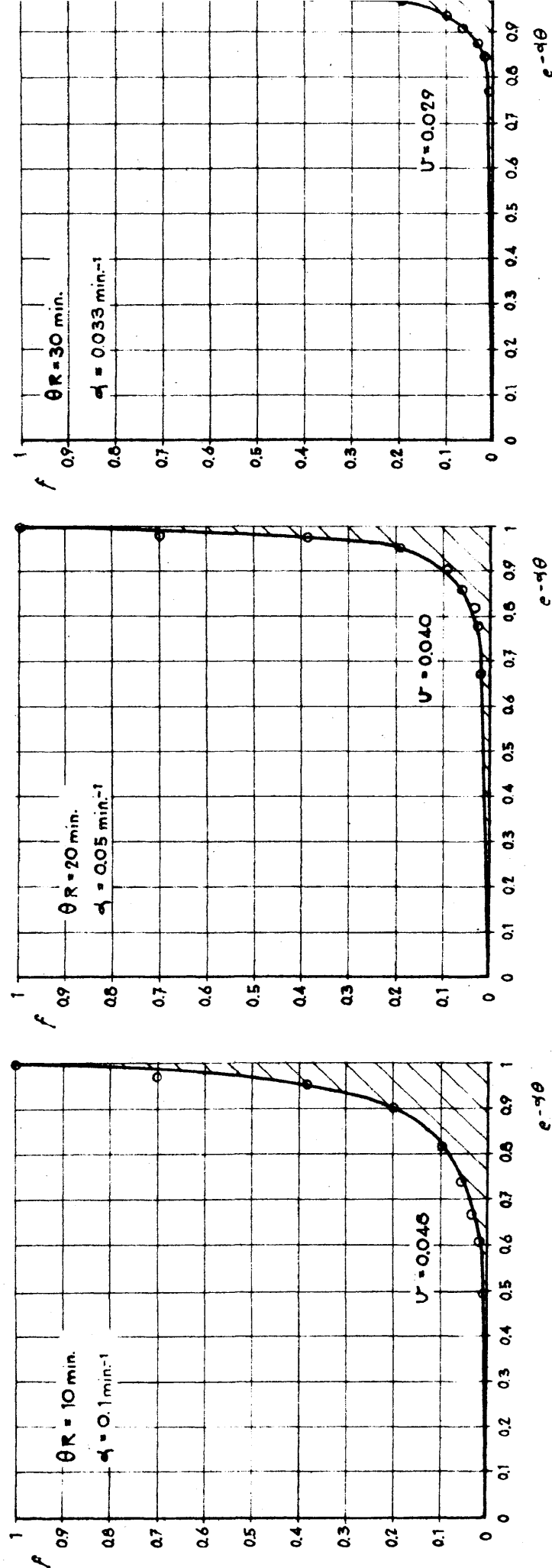


Fig. 54

b) Cálculo de reactores para la oxidación de pirita teniendo en cuenta la riqueza de las mismas.-

Se realizó el cálculo para los casos en que se utilice como alimento pirita procedentes de Tarsis (Huelva) de elevada riqueza (84,7%) y pirita procedente de los Pirineos de una riqueza inferior (56,2%).

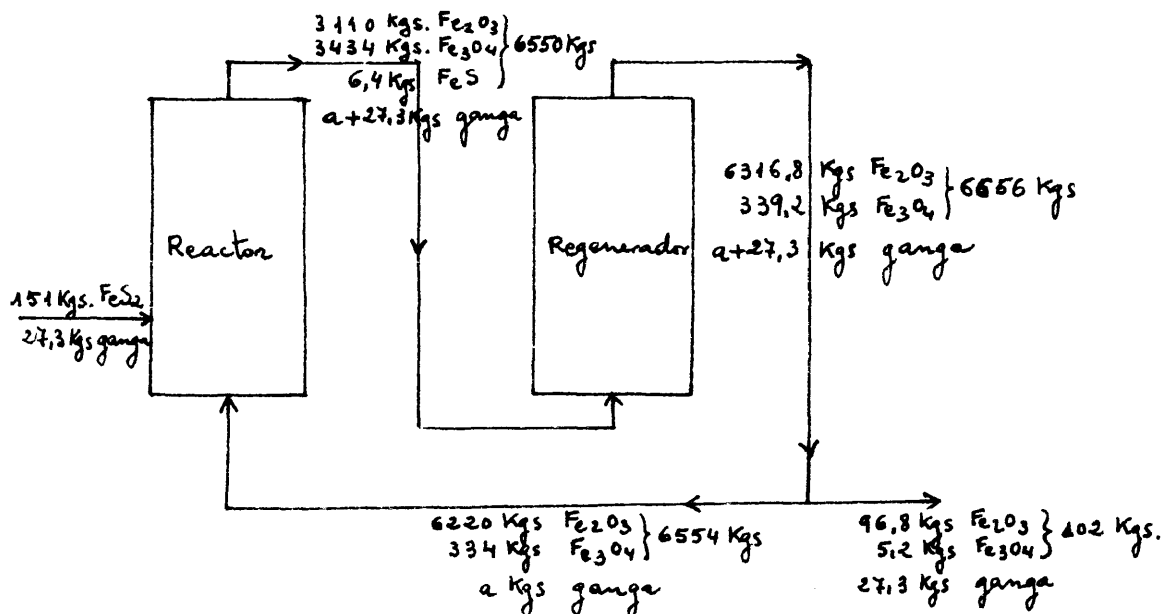
Ya se indicó anteriormente que la velocidad de reacción es prácticamente la misma sea cual sea la procedencia de las piritas, por consiguiente, para las que vamos a considerar, valdrán los datos que relacionan el tiempo de residencia con la fracción del azufre inicial de la pirita que sale sin quemar del reactor y que se indicaron en la tabla III(pág. 102).

1) Provectado utilizando FeS_2 procedente de Tarsis.- Con sideremos, por ejemplo, que el tiempo de residencia del sólido en el reactor es de 30 minutos. Para la producción de 2,45 moles-Kg. de SO_2 por hora y metro cuadrado de reactor, vimos que hacía falta alimentar horariamente en el reactor 151 Kgs. de pirita pura, los cuales, en el caso que consideramos, irán acompañados de $(15,3)(151)/84,7 = 27,3$ Kgs. de ganga.

El óxido férrico que se ha de utilizar en el reactor es el procedente del regenerador e irá acompañado de cierta cantidad de Fe_3O_4 cuya oxidación no se completó en el mismo y de cierta cantidad de ganga que llamaremos a. Si suponemos que el porcentaje en peso de Fe_3O_4 en la masa de óxidos libres de ganga, es decir referido únicamente al Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , es del 5,1%, al igual que antes, serán válidas las cifras que allí se obtenían en lo que se refiere a todas las corrientes de sólidos, solamente que estas incluirán además cierta cantidad de ganga.

En el esquema que viene a continuación se representan to

das las corrientes de sólidos indicando en cada una de ellas las composiciones respectivas. Todas sobre la base de 1 hora y 1 metro cuadrado de sección transversal de reactor.



El valor de a , viene determinado por la condición de que la composición de la masa de óxidos regenerados, ha de ser la misma que la que retorna al reactor y la misma que la que se extrae del sistema. Es decir que se ha de cumplir que

$$\frac{a + 27,3}{6656 + a + 27,3} = \frac{a}{6554 + a} = \frac{27,3}{102 + 27,3} \quad \text{Ambas igual}$$

dades se cumplen para un valor de a igual a 1755 Kgs.

Del reactor saldrán pues, continuamente, 8332,3 Kgs. de sólidos por hora y por metro cuadrado de reactor. Los Kgs. de sólidos que habrán de estar contenidos en éste serán $(0,5)(8332,3) = 4166$ Kgs. y como la densidad de polvo ha de ser 787 Kgs. por metro cúbico, el espesor del lecho resultará $4166/787 = 5,3$ metros con una relación $L/D = 5,3/1,13 = 4,68$.

En cuanto al regenerador, su sección seguirá siendo de 2,55 metros cuadrados por metro cuadrado de reactor, puesto que

viene determinada por la cantidad de aire necesaria, y esta no varía. La cantidad de sólidos que sale del regenerador es de 8438 Kgs., por lo que el tiempo de residencia será $(2,55)(L)(787)/8438$ y la altura L, se calculará como antes, por la expresión $(2,55)(L)(787)(81,2)/8438 = 89,5$, de donde $L = 4,63$ metros y por consiguiente el tiempo de residencia vale 1,10 horas y $L/D = 4,63/1,80 = 2,58$.

Se han repetido todos los cálculos para otros tiempos de residencia y los resultados se reflejan en las tablas VI y VII (Páginas 111 y 112 respectivamente)

2. Cálculo de reactores para la oxidación de FeS.-

Cálculo de la fracción de FeS que sale sin oxidar del reactor en función del tiempo de residencia del sólido en el mismo.

Se realiza por integración gráfica de la ecuación $u = \int_0^1 y d(e^{-\alpha \theta})$ (véase pág. 116). En la tabla XI se realizan los cálculos necesarios para dicha integración, correspondientes a una temperatura de reacción de 900°C.

TABLA XX

○
Y
!

-dθ

cálculo de los valores de θ para distintos tiempos de residencia del FAS en el reactor, a 9

e = -α												
e (min.)	e (hours)	y	Θ _R = 0,3 hr. α = 3,33 hr.		Θ _R = 0,4 hr. α = 2,5 hr.		Θ _R = 0,5 hr. α = 2 hr.		Θ _R = 0,6 hr. α = 1,667 hr.		Θ _R = 0,7 hr. α = 1,428 hr.	
			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0	0,00	1										
2	0,033	0,74	0,896	0,920	0,936	0,946	0,954					
6	0,1	0,492	0,717	0,779	0,819	0,846	0,888					
12	0,2	0,308	0,514	0,607	0,670	0,716	0,751					
20	0,33	0,200	0,334	0,438	0,517	0,577	0,624					
30	0,5	0,155	0,189	0,287	0,368	0,435	0,490					
50	0,834	0,148	0,062	0,124	0,188	0,251	0,304					
80	1,333	0,145	0,012	0,035	0,069	0,108	0,136					

En las figuras 55 y 56 se realizan las integraciones gráficas, obteniéndose los resultados que se indican en cada figura y en la tabla X (pag. 117).

REACCION ENTRE FeSO_4 Y Fe_2O_3

CALCULO GRAFICO DE LA INTEGRAL $U = \int_0^1 y d(e^{-\alpha\theta})$ PARA DISTINTOS TIEMPOS DE RESIDENCIA

$T = 900^\circ\text{C}$.

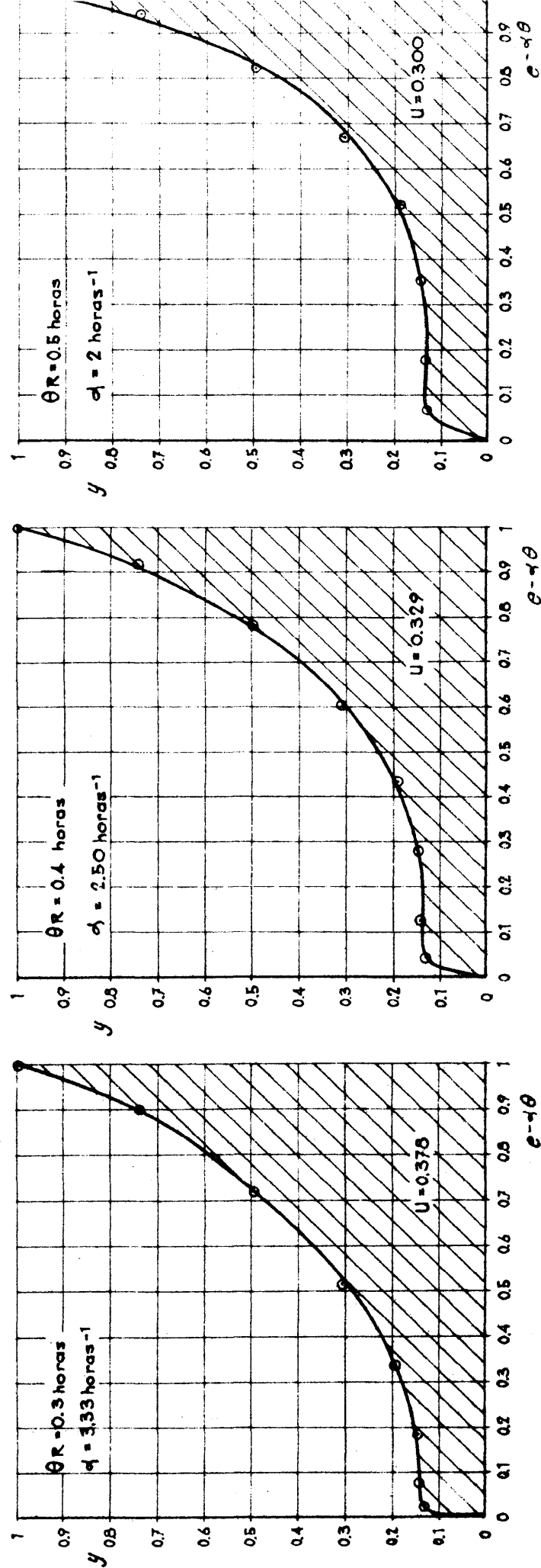


Fig. 55

REACCION ENTRE FeS Y Fe_2O_3

CALCULO GRAFICO DE LA INTEGRAL $U = \int_0^1 y d(e^{-q\theta})$ PARA DISTINTOS TIEMPOS DE RESIDENCIA

$T = 900^\circ\text{C}$.

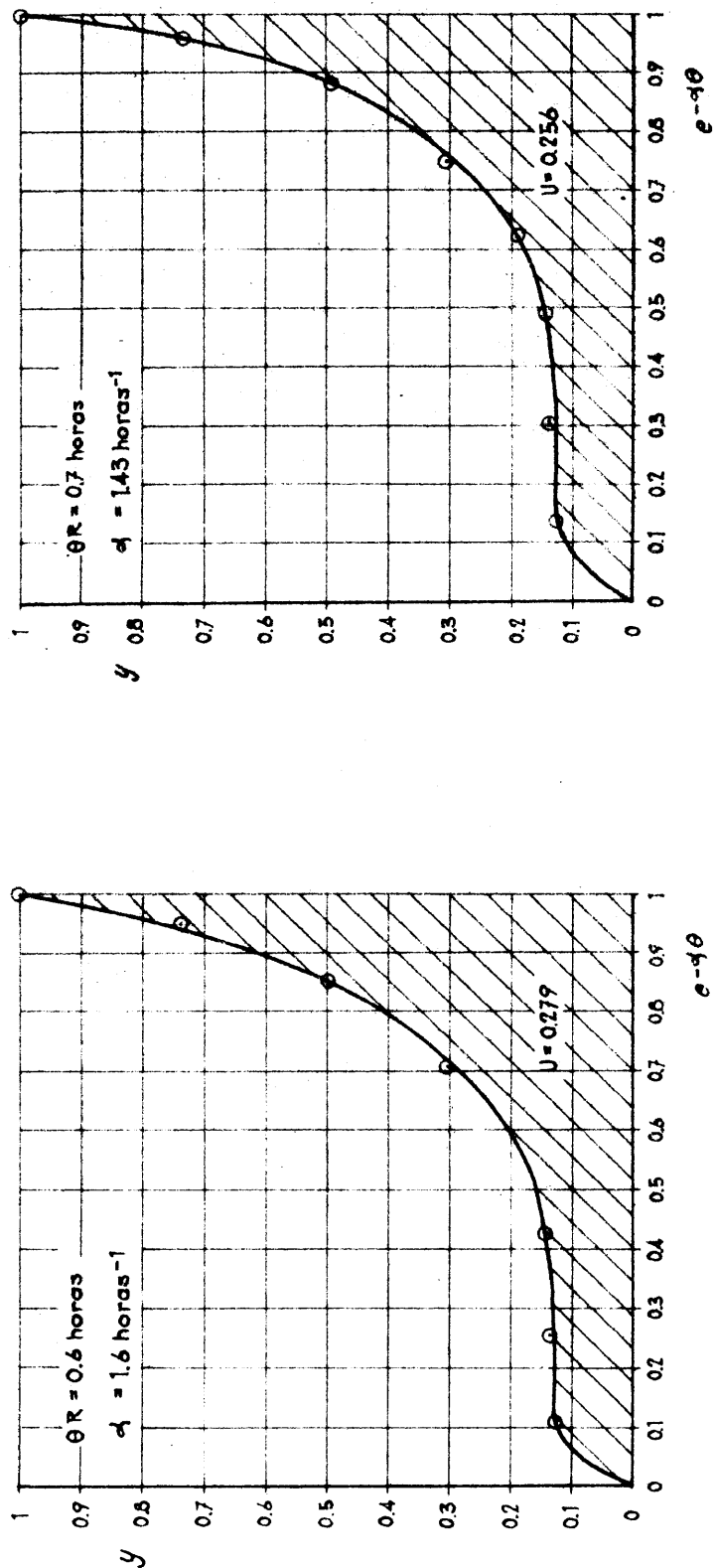


Fig. 56

B. RESUMEN DE DATOS NUMERICOS

1. Reacción entre el FeS y el Fe₂O₃.

a) Valores experimentales.-

TABLA XXI

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-1

t (min.)	W		W/W ₀	Condiciones.
	gr.	moles		
0	49,4	0,563	1,00	Véase tabla I
2	36,58	0,416	0,74	
6	24,13	0,276	0,492	
12	15,21	0,173	0,308	
20	9,86	0,112	0,200	
30	7,64	0,087	0,155	
50	7,32	0,083	0,148	

TABLA XXII

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-2

t (min.)	W		W/W ₀	Condiciones.
	gr.	moles		
0	49,5	0,563	1,00	Véase tabla I
1	46,62	0,530	0,941	
3	38,49	0,433	0,777	
7	28,05	0,318	0,566	
15	17,03	0,194	0,344	
30	11,26	0,128	0,227	
48	8,58	0,098	0,173	

TABLA XXIII

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-3

θ (min.)	W		W/W_0	Condiciones
	gr.	moles		
0	43,30	0,494	1,00	Véase tabla I
1	40,88	0,465	0,945	
2,5	37,33	0,425	0,863	
6	31,15	0,364	0,720	
10	25,72	0,293	0,595	
16	19,62	0,224	0,454	
25	15,00	0,171	0,330	

TABLA XXIV

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-4

θ (min.)	W		W/W_0	Condiciones
	gr.	moles		
0	49,50	0,563	1,000	Véase tabla I
2	47,24	0,538	0,955	
5	41,79	0,476	0,845	
10	34,02	0,387	0,688	
20	23,25	0,264	0,470	
35	14,63	0,166	0,296	
45	11,71	0,133	0,237	

TABLA XXV

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-5

θ (min.)	W		W/W ₀	Condiciones.
	gr.	moles		
0	49,50	0,563	1,000	Véase tabla I
4	46,65	0,530	0,942	
10	41,98	0,477	0,849	
20	35,81	0,407	0,725	
40	28,51	0,324	0,576	
60	23,50	0,267	0,475	

TABLA XXVI

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-6

θ (min.)	W		W/W ₀	Condiciones.
	gr.	moles		
0	37,11	0,422	1,000	Véase tabla I
1	34,29	0,390	0,925	
3	25,49	0,290	0,688	
7	16,66	0,190	0,445	
15	9,50	0,108	0,256	
30	5,52	0,063	0,149	

TABLA XXVII

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-7

θ (min.)	W		W/W ₀	Condiciones.
	gr.	sales		
0	74,25	0,845	1,000	Véase tabla I
2	61,48	0,700	0,828	
4,75	46,48	0,528	0,625	
8,47	32,78	0,373	0,441	
14,95	20,95	0,238	0,282	
28,9	12,62	0,144	0,170	
37	11,50	0,131	0,155	

TABLA XXVIII

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-8

θ (min.)	W		W/W ₀	Condiciones
	gr.	sales		
0	86,60	0,986	1,000	Véase tabla I
2	75,14	0,855	0,867	
4,67	58,84	0,670	0,678	
8,3	45,42	0,516	0,525	
15	30,72	0,350	0,355	
30	16,52	0,188	0,191	
32,67	15,26	0,1735	0,176	

TABLA XXIX

Valores experimentales correspondientes al ciclo A-9

θ (min.)	W		W/W ₀	Condiciones
	gr.	sales		
0	99,00	1,126	1,000	Véase tabla I
2	85,22	0,970	0,861	
5	67,52	0,770	0,683	
9,28	51,77	0,590	0,524	
16,63	36,62	0,417	0,370	
28	22,42	0,256	0,226	
45	17,80	0,202	0,180	

b) Valores calculados--

TABLA XXX

Valores calculados correspondientes al ciclo A-1

ϕ (min.)	w/w_0	$\frac{-dw}{w_0 ds}$ (min. ⁻¹)	U/w	$(w_0/w)^{n-1}$	n
0	1,000	-	20,00	1,000	1,815
1	0,850	0,1180	21,75	1,141	Véase tabla XXXVIII
2	0,740	0,0880	23,50	1,277	
3	0,660	0,0715	25,15	1,403	
4	0,592	0,0570	26,90	1,535	
6	0,492	0,0415	30,35	1,785	
8,75	0,400	0,0300	35,00	2,150	
12	0,308	0,0205	42,50	2,605	
15,5	0,250	0,0138	50,00	3,090	
20	0,200	0,0075	60,00	3,710	
30	0,155	-	-	4,570	
40	0,155	-	-	4,570	

TABLA XXXI

Valores calculados correspondientes al ciclo A-2

ϕ (min.)	w/w_0	$\frac{-dw}{w_0 ds}$ (min. ⁻¹)	U/w	$(w_0/w)^{n-1}$	n
0	1,000	-	20,00	1,000	1,618
1	0,941	0,0890	20,60	1,038	Véase tabla XXXVIII
2	0,850	0,0750	21,75	1,107	
3	0,777	0,0660	22,80	1,169	
5	0,660	0,0515	25,20	1,292	
7	0,566	0,0400	27,70	1,422	
10	0,470	0,0295	31,70	1,595	
12,5	0,400	0,0225	35,00	1,763	
15	0,344	0,0175	39,10	1,935	
17,5	0,310	0,0130	42,30	2,060	
20	0,280	0,0090	45,70	2,190	

TABLA XXXII

Valores calculados correspondientes al ciclo A-3

●	W/W_0	$\frac{-dW}{W_0 ds}$	U/W	$(W_0/W)^{n-1}$	n
(min.)		(min. ⁻¹)			
0	1,000	-	20,00	1,000	1,510 Véase tabla XXXVIII
1	0,940	0,0545	20,60	1,028	
2,5	0,863	0,0475	21,60	1,077	
4	0,800	0,0425	22,50	1,118	
5	0,760	0,0400	23,15	1,147	
6	0,720	0,0365	23,90	1,180	
8	0,650	0,0310	25,40	1,240	
10	0,595	0,0270	26,80	1,295	
13	0,510	0,0220	29,50	1,397	
16	0,454	0,0185	32,00	1,484	
20	0,385	0,0150	36,00	1,610	
22,5	0,350	0,0115	38,60	1,690	

TABLA XXXIII

Valores calculados correspondientes al ciclo A-4

●	W/W_0	$\frac{-dW}{W_0 ds}$	U/W	$(W_0/W)^{n-1}$	n
(min.)		(min. ⁻¹)			
0	1,000	-	20,00	1,000	1,360 Véase tabla XXXVIII
2	0,955	0,0415	20,50	1,0167	
5	0,845	0,0345	21,80	1,062	
10	0,688	0,0270	24,50	1,1435	
15	0,560	0,0205	27,90	1,212	
20	0,470	0,0155	31,30	1,312	
25	0,400	0,0128	35,00	1,391	
30	0,345	0,0105	39,00	1,467	
35	0,296	0,0080	43,80	1,550	

θ (min.)	W/W_0	$\frac{-dW}{W_0 d\theta}$ (min. ⁻¹)	U/W	$(W_0/W)^{m-1}$	m
0	1,000	-	20,00	1,000	1,210
2	0,970	0,0158	20,30	1,007	Véase tabla XXXVIII
4	0,942	0,0152	20,60	1,0125	
6,5	0,900	0,0145	21,10	1,022	
10	0,849	0,0135	21,80	1,035	
14	0,790	0,0125	22,70	1,055	
18	0,745	0,0113	23,40	1,0606	
20	0,725	0,0107	23,80	1,070	
22	0,700	0,0102	24,30	1,078	

TABLA XXXV

Valores calculados correspondientes al ciclo A-7

θ (min.)	W/W_0	$\frac{-dW}{W_0 d\theta}$ (min. ⁻¹)	U/W
0	1,000	-	13,38
1	0,910	0,1070	13,73
2	0,828	0,0850	14,10
3	0,745	0,0746	14,60
4,75	0,625	0,0577	15,42
6	0,558	0,0457	16,08
8,47	0,441	0,0320	17,70
14,95	0,298	0,0130	21,40
20,25	0,240	0,0082	24,20
28,90	0,190	-	27,80
37	0,160	-	31,20

TABLA XXXVI

Valores calculados correspondientes al ciclo A-8

θ (min.)	W/W_0	$-\frac{dW}{W_0 d\theta}$ (min. ⁻¹)	U/W
0	1,000	-	11,43
1	0,920	0,0870	11,60
2	0,852	0,0780	11,70
3	0,785	0,0693	11,83
4,67	0,678	0,0530	12,10
6	0,620	0,0452	12,37
8,30	0,525	0,0356	12,73
12	0,422	0,0238	13,40
15	0,355	0,0180	14,05
20	0,280	0,0122	15,16
30	0,191	0,0049	17,50
32,67	0,176	0,0025	18,15

TABLA XXXVII

Valores calculados correspondientes al ciclo A-9

θ (min.)	W/W_0	$-\frac{dW}{W_0 d\theta}$ (min. ⁻¹)	U/W
0	1,000	-	10,00
1	0,920	0,0780	10,00
2	0,861	0,0678	10,00
3	0,790	0,0600	10,00
4	0,735	0,0527	10,00
5	0,683	0,0457	10,00
7	0,593	0,0363	10,00
9,284	0,524	0,0277	10,00
12	0,458	0,0227	10,00
14	0,416	0,0203	10,00
16,633	0,370	0,0164	10,00
20	0,312	0,0132	10,00
28	0,226	0,0068	10,00
35	0,200	0,0028	10,00
45	0,180	-	10,00

c) Orden de reacción constante de velocidad.-

TABLA XXXVIII

Orden de reacción y constante de velocidad de la reacción entre FeS y Fe₂O₃

<u>t° C</u>	<u>T° K</u>	<u>1/T</u> <u>x 10⁻⁴</u>	<u>n</u> <u>experimental</u>	<u>K</u> <u>experimental</u>
900	1173	8,52	1,815	0,160
850	1123	8,90	1,618	0,098
825	1098	9,10	1,510	0,061
800	1073	9,32	1,360	0,045
750	1023	9,78	1,210	0,0165

d) c

TABLA XXXIX

Comparación de los valores calculados del orden de reacción con los experimentales.

<u>t°C</u>	<u>n</u> <u>calculados</u>	<u>n</u> <u>experimentales</u>
900	1,815	1,815
850	1,605	1,618
825	1,500	1,510
800	1,400	1,360
750	1,190	1,210

TABLA XI

Comparación de los valores calculados de la constante de velocidad con los experimentales.

$t^{\circ}\text{C}$	n	n
	<u>calculados</u>	<u>experimentales</u>
900	0,177	0,160
850	0,088	0,098
825	0,061	0,061
800	0,041	0,045
750	0,018	0,0165

TABLA XII

Comparación de los valores calculados de W/W_0 con los experimentales.

Ciclo n°	$t^{\circ}\text{C}$	θ	W/W_0	W/W_0
		(min.)	<u>experimentales</u>	<u>calculados.</u>
A-1	900	0	1,000	1,000
		1	0,850	0,848
		2	0,740	0,733
		3	0,660	0,645
		4	0,592	0,572
		6	0,492	0,465
		8,75	0,400	0,369
		12	0,308	0,292
		15,5	0,250	0,237
		20	0,200	0,196
		30	0,155	0,1285
		50	0,148	0,0758
A-2	850	0	1,000	1,000
		1	0,941	0,916

<u>Ciclo n°</u>	<u>t° C</u>	<u>• (min.)</u>	<u>W/W₀ Experimentales</u>	<u>W/W₀ Calculados</u>
A-2	850	2	0,850	0,845
		3	0,777	0,785
		5	0,660	0,678
		7	0,566	0,592
		10	0,470	0,495
		12,5	0,400	0,431
		15	0,344	0,368
		17,5	0,310	0,337
		20	0,280	0,302
		30	0,227	0,207
		48	0,173	0,123
A-3	825	0	1,000	1,000
		1	0,945	0,944
		2,5	0,863	0,863
		4	0,800	0,795
		5	0,760	0,752
		6	0,720	0,715
		8	0,650	0,645
		10	0,595	0,588
		13	0,512	0,513
		16	0,454	0,452
		20	0,385	0,385
		22,5	0,350	0,351
		25	0,330	0,322
A-4	800	0	1,000	1,000
		2	0,955	0,920
		5	0,845	0,820
		10	0,688	0,684

<u>Ciclo n°</u>	<u>t² 0</u>	<u>● (min.)</u>	<u>W/W₀ experimentales</u>	<u>W/W₀ calculados</u>
A-4	800	15	0,560	0,578
		20	0,470	0,494
		25	0,400	0,425
		30	0,345	0,367
		35	0,296	0,321
		45	0,237	0,251
A-5	750	0	1,000	1,000
		2	0,970	0,964
		4	0,942	0,918
		6,5	0,900	0,885
		10	0,849	0,835
		14	0,790	0,780
		18	0,745	0,725
		20	0,725	0,708
		22	0,700	0,683
		40	0,576	0,511
		60	0,475	0,374

2. Reacción entre el FeS_2 y Fe_2O_3 .

a) Valores experimentales.-

TABLA XLII

Valores experimentales correspondientes al ciclo B-1

<u>θ</u> <u>(min.)</u>	<u>Azufre residual</u> <u>(grs)</u>	<u>f</u>	<u>Condiciones</u>
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	6,19	0,687	
0,50	2,42	0,2638	
1	1,516	0,1682	
2,5	0,825	0,0916	
8	0,197	0,0219	

TABLA XLIII

Valores experimentales correspondientes al ciclo E-2

<u>θ</u> <u>(min.)</u>	<u>Azufre residual</u> <u>(grs)</u>	<u>f</u>	<u>Condiciones</u>
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	7,19	0,800	
0,50	3,08	0,342	
1	1,548	0,172	
2,5	0,666	0,074	
8	0,203	0,0226	

TABLA XLIV

Valores experimentales correspondientes al ciclo B-3

<u>θ</u> <u>(min.)</u>	<u>Asufre residual</u> <u>(grs)</u>	<u>f</u>	<u>Condiciones.</u>
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	6,98	0,776	
0,50	3,47	0,386	
1	1,75	0,1945	
3	0,47	0,0522	
8	0,10	0,0111	

TABLA XLV

Valores experimentales correspondientes al ciclo B-4

<u>θ</u> <u>(min.)</u>	<u>Asufre residual</u> <u>(grs)</u>	<u>f</u>	<u>Condiciones</u>
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	6,62	0,735	
0,50	3,58	0,398	
1	1,965	0,218	
2,75	0,73	0,081	

TABLA XLVI

Valores experimentales correspondientes al ciclo B-5

θ (min.)	Azufre residual (grs)	f	Condiciones.
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	6,40	0,710	
0,50	3,13	0,348	
1	1,38	0,153	
2	0,36	0,040	

TABLA XLVII.

Valores experimentales correspondientes al ciclo B-6

θ (min.)	Azufre residual (grs)	f	Condiciones.
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	5,11	0,567	
0,50	1,98	0,220	
1	0,71	0,079	
2	0,11	0,012	

TABLA XLVIII

Valores experimentales correspondientes al ciclo B-7

θ (min.)	Azufre residual (grs)	f	Condiciones
0	9,00	1,000	Véase tabla II
0,25	5,44	0,604	
0,50	4,10	0,455	
1	3,09	0,343	
3	1,38	0,153	

b) Valores calculados.

TABLA XLIX

Valores calculados correspondientes al ciclo B-1

θ (min.)	r	$- dr/d\theta$ min. $^{-1}$
0 — 0,30	1 — 0,40	1,46
0,50	0,27	0,52
0,625	0,22	0,245
0,75	0,20	0,170
1	0,168	0,0903
2	0,107	0,0431
3	0,072	0,0373
4	0,050	0,0170

TABLA L

Valores calculados correspondientes al ciclo B-2

θ (min.)	r	$- dr/d\theta$ min. $^{-1}$
0 — 0,40	1 — 0,44	1,38
0,50	0,34	0,720
0,625	0,268	0,417
0,75	0,225	0,270
1	0,170	0,125
2	0,093	0,0466
3	0,060	0,0256

TABLA LI

Valores calculados correspondientes al ciclo B-3

ϕ (min.)	f	$- df/d\phi$ min. ⁻¹
0 — 0,42	1 — 0,48	1,275
0,50	0,385	0,740
0,75	0,266	0,342
1	0,200	0,202
2	0,096	0,054
3	0,052	0,030

TABLA LII

Valores calculados correspondientes al ciclo B-4

ϕ (min.)	f	$- df/d\phi$ min. - 1
0 — 0,40	1 — 0,50	1,170
0,50	0,42	0,800
0,75	0,280	0,330
1	0,220	0,197
2	0,120	0,054

e) Constante de velocidad.**TABLA LIII**Constante de velocidad de la reacción entre el FeS_2 y Fe_2O_3

$t^\circ \text{C}$	$T^\circ \text{K}$	$1/T$ $\times 10^{-4}$	k experimental
900	1173	8,52	1,43
850	1123	8,90	1,38
800	1073	9,32	1,29
750	1023	9,78	1,17

E. LOCALIZACION DE DATOS EXPERIMENTALES

Los datos experimentales recogidos durante la presente investigación se encuentran en los cuadernos de Laboratorio - números 5, 6, 7, 8 y 9, archivados en el Laboratorio de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia.

Fe NOMENCLATURA.

C	= Constante de la ecuación de Arrhenius
D	= Diámetro
D ₁	= Tamaño medio de las partículas de la fracción 1 recogida entre dos tamices de aberturas de malla muy próximas entre sí.
D _p	= Tamaño medio de las partículas
ΔE^*	= Energía aparente de activación
f	= Fracción del azufre inicial de la pirita que resta en el reactor al cabo de un tiempo θ
Δh	= Caída de presión en el orificio medidor
K	= Constante de velocidad de reacción
L	= Altura
M	= Peso molecular
n	= Orden de reacción
N	= Gasto de nitrógeno en el regenerador
n	= Gasto de oxígeno en el regenerador
P	= Presión
P _{atm}	= Presión atmosférica
P _m	= Presión media en el reactor
P _{p.o.}	= Presión postorificio
$\Delta P_{p.o.}$	= Lectura manométrica correspondiente a la toma de presión postorificio
$\Delta P_{react.}$	= Caída de presión en el reactor
P _{SO₂}	= Presión de SO ₂
$\Delta P_{sup.}$	= Lectura manométrica correspondiente a la toma de presión en la parte superior del reactor
Q	= Moles de Fe ₂ O ₄ en el lecho del regenerador al cabo de un tiempo θ
q	= Gasto volumétrico de gas en las condiciones del reactor
q _{p.o.}	= Gasto volumétrico de gas en las condiciones postorificio.

R	=	Constante universal de los gases
S	=	Sección
T	=	Temperatura absoluta
$T_{p.o.}$	=	Temperatura absoluta postoxidación
t	=	Temperatura $^{\circ}C$
t_a	=	Temperatura ambiente
$t_{p.o.}$	=	Temperatura postoxidación
U	=	Moles de Fe_2O_3 en el reactor al cabo de un tiempo θ
U_0	=	Moles de Fe_2O_3 en el reactor inicialmente
u	=	Fracción del FeS que sale continuamente sin oxidar del reactor
V	=	Velocidad superficial de gas
v	=	Fracción del azufre de la pirita que sale continuamente sin oxidar del reactor
W	=	Moles de FeS en el reactor al cabo del tiempo θ
W_0	=	Moles de FeS en el reactor inicialmente
x	=	Relación azufre/hierro en la pirita al cabo del tiempo θ
x_0	=	Relación azufre/hierro en la pirita inicialmente
$y = W/W_0$	=	Fracción del FeS inicial que resta en el reactor al cabo del tiempo θ
z	=	Fracción del Fe inicial de un elemento de FeS ó de FeS_2 que resta en el reactor al cabo del tiempo θ
α	=	Velocidad espacial del sólido en el reactor
p	=	Presión total
β	=	Relación molar oxígeno/nitrógeno en el gas efluente del regenerador
θ	=	Tiempo
θ_R	=	Tiempo de residencia
$-df/d\theta$	=	Velocidad de la reacción de oxidación de pirita con Fe_2O_3 , expresada como fracción del azufre inicial de la pirita, al cabo del tiempo θ
U/W	=	Relación molar Fe_2O_3/FeS al cabo del tiempo θ
U_0/W_0	=	Relación molar Fe_2O_3/FeS inicialmente

W/W_0 = Fracción del FeS inicial que resta en el reactor al
cabo del tiempo θ

$\frac{-dW}{W_0 d\theta}$ = Velocidad de la reacción de oxidación del FeS con
 Fe_2O_3 , expresada como fracción de la cantidad inicial,
al cabo del tiempo θ

$\frac{(Fe_2O_3)_0}{(FeS_2)_0}$ = Relación Fe_2O_3/FeS_2 inicialmente.

G. BIBLIOGRAPHIA

- (1) LUNDY, Ind. Eng. Chem., 42, 2199 (1950).
- (2) OIL, PAINT AND DRUG REPORTER, 159, n° 13, 31 March 26 (1951).
- (3) M. GREGOR, Chem. Zvesti, 1, 114-26 (1947).
- (4) T.B. COUNSELMAN, Eng. Mining J., 151, n° 3, 84-5 (1950).
- (5) R.B. THOMPSON, Chem. Eng. Prog., 49, 253 (1953).
- (6) F.O. WIENERT, Chem. Eng. Mining Rev., 44, 255-60 (1952).
- (7) A. JOHANSEN, Chem. Ing. Tech., 24, 104-9 (1952).
- (8) HOWARD M. CYR, C.W. SILLER, T.F. STEEL, Brit. 660.778, Nov. 14 (1951).
- (9) S. YAGI, K. TAKAGI, Chem. Eng. (Japan), 15, 218-26 (1951).
- (10) K. TAKAGI, K. KURIYAMA, Chem. Eng. (Japan), 16, 136-46 (1952).
- (11) S. YAGI, K. TAKAGI, Chem. Eng. (Japan), 15, 226-32 (1951).
- (12) S. YAGI, D. KUNII, Chem. Eng. (Japan), 16, 283-8 (1952).
- (13) T. YAZAKI, N. NAKAJIMA, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo, 46, 189-98 (1951).
- (14) H.S. LAND, Brit. 672.690, May 28 (1952).
- (15) STAND. OIL DEVELOP. Co., Elizabeth E. (N.J.) U.S.A.
- (16) STAND. OIL DEVELOP. Co., (N.J.), Chem. and Met. Eng., 50, 12, 130 (1943).
- (17) COSTA, SOLER, RIBES, ESPINOSA, Anales Soc. Esp. Fis. Quim. XLIX B, 733 (1953).
- (18) V. RIBES ROMERO, Tesis Doctoral, Cátedra de Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valencia (1954).
- (19) LEWIS, COSTA, CHOW, "Production of Pure Sulfur Dioxide by Fluidized Powder Technique". Paper presented at 22nd International Congress of Applied Chemistry, Barcelona, Oct. (1949).
- (20) RUDOLFS, Chem. Eng. Dept. Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1947).
- (21) KALBACH, Chem. Eng., 54, 2, 136 (1947)
- (22) DODGE, "Chemical Engineering Thermodynamics" McGraw-Hill Book Co., New York (1944).